

SÉRIE A, N° 2058

N° D'ORDRE :

2925

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

CHARLES PAQUOT

Agrégé-Préparateur à l'École Normale Supérieure

1^{re} THÈSE. — AUTOXYDATION ET OXYDATION PAR L'OXYGÈNE
CATALYSÉE PAR LES PHTALOCYANINES DES CAR-
BURES ÉTHYLÉNIQUES ET BENZÉNIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1943 devant la Commission d'examen.

MM. G. DUPONT *Président.*

G. BRUHAT } *Examineurs.*

G. VAVON..... }



MASSON ET C^{IE}, ÉDITEURS

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS, VI^e

1943

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Nom du Candidat : **PAQUOT.**

Prénom : **Charles.**

Date de la soutenance : 1943

Numéro d'ordre : 2925.

PAQUOT (Charles). — Autoxydation et oxydation par l'oxygène catalysée par les phtalocyanines des carbures éthyléniques et benzéniques. — Paris, Masson, 1943, in-8°, 80 pages + 1 figure.

Th. Sc. ph. Paris, 1943, N° 2925.

PAQUOT (Charles). — Autoxydation et oxydation par l'oxygène catalysée par les phtalocyanines des carbures éthyléniques et benzéniques. — Paris, Masson, 1943, in-8°, 80 pages + 1 figure.

Th. Sc. ph. Paris, 1943, N° 2925.

PAQUOT (Charles). — Autoxydation et oxydation par l'oxygène catalysée par les phtalocyanines des carbures éthyléniques et benzéniques. — Paris, Masson, 1943, in-8°, 80 pages + 1 figure.

Th. Sc. ph. Paris, 1943, N° 2925.

PAQUOT (Charles). — Autoxydation et oxydation par l'oxygène catalysée par les phtalocyanines des carbures éthyléniques et benzéniques. — Paris, Masson, 1943, in-8°, 80 pages + 1 figure.

Th. Sc. ph. Paris, 1943, N° 2925.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SÉRIE A, N° 2058

N° D'ORDRE :

2925

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

CHARLES PAQUOT

Agrégé-Préparateur à l'École Normale Supérieure

1^{re} THÈSE. — AUTOXYDATION ET OXYDATION PAR L'OXYGÈNE
CATALYSÉE PAR LES PHTALOCYANINES DES CAR-
BURES ÉTHYLÉNIQUES ET BENZÉNIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **1943** devant la Commission d'examen.

MM. G. DUPONT	<i>Président.</i>
G. BRUHAT	} <i>Examineurs.</i>
G. VAVON.....	

MASSON ET C^{IE}, ÉDITEURS

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS, VI^e

1943

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyens honoraires.... { M. MOLLIARD.
C. MAURAIN.

Doyen..... P. MONTEL, *Professeur*, Théorie des Fonctions.

Professeurs honoraires.	{	Léon BRILLOUIN.	G. BERTRAND.	CAULLERY.
		AUGER.	Ch. FABRY.	E. CARTAN.
		DANGEARD.	Léon BERTRAND.	E. BOREL.
		LESPIEAU.	WINTREBERT.	A. COTTON.
		VESSIOT.	DUBOSQ.	J. DRACH.
		PORTIER.	BOHN.	M. GUICHARD.
		LAPICQUE.	RABAUD.	LABROUSTE.

PROFESSEURS

Charles PÉREZ.... T Zoologie. L. BLARINGHEM.. T Botanique. G. JULIA..... T Analyse supérieure et Algèbre supérieure. C. MAUGUIN..... T Minéralogie. A. DENJOY..... T Géométrie supérieure. L. LUTAUD..... T Géographie physique et Géologie dynamique. G. BRUHAT..... T Physique. E. DARMOIS..... T Enseignement de Physique. A. DEBIERNE..... T Electronique et Radio-activité. L. DUNOYER..... T Chimie-Physique. M. JAVILLIER.... T Chimie biologique. Henri VILLAT.... T Mécanique des fluides et applications. Ch. JACOB..... T Géologie. P. PASCAL..... T Chimie générale. M. FRÉCHET..... T Calcul des probabilités et Physique mathématique. E. ESCLANGON... T Astronomie. H. BEGHIN..... T Mécanique physique et expérimentale. FOCH T Mécanique expérimentale des fluides. PAUTHENIER.... T Electrotechnique générale. De BROGLIE.... T Théories physiques. CHRÉTIEN..... T Optique appliquée. PRENANT..... T Anatomie et Histologie comparées. COMBES..... T Physiologie végétale. GARNIER..... T Application de l'analyse à la géométrie. PÉRÉS..... T Mécanique rationnelle. HACKSPILL..... T Chimie minérale. TOUSSAINT.... T Technique aéronautique. M. CURIE..... Physique (P. C. B.). G. RIBAUD..... T Hautes températures. CHAZY..... T Mécanique analytique.	GAULT T Chimie (P. C. B.). GROZE T Physique théorique et Physique céleste. DUPONT..... T Théories chimiques. VALIRON T Calcul différentiel et intégral. BARRABÉ..... Géologie structurale et géologie appliquée. F. PERRIN..... Théories physiques. VAVON..... T Analyse et mesures chimiques. G. DARMOIS.... T Mathématiques générales. CHATTON..... T Biologie maritime. AUBEL..... Chimie biologique. Jacques BOURCART. Géographie physique et Géologie dynamique. M^{me} JOLIOT-CURIE. Physique générale et Radioactivité. PLANTEFOL..... Botanique. CABANNES..... T Recherches physiques. GRASSÉ..... T Zoologie. Évolution des êtres organisés. PRÉVOST..... Chimie organique. BOULIGAND.... Mathématiques. CHAUDRON..... Chimie. WYART..... Minéralogie. TEISSIER..... Zoologie. MANGENOT..... Biologie végétale (P.C.B.). P. AUGER..... Physique. MONNIER..... Physiologie générale. PIVETEAU..... Géologie. ROCARD..... Physique. H. CARTAN.... Calcul différentiel. SCHAEFFER.... T Physiologie générale. LAFFITTE..... Chimie (P. C. B.). LERAY..... Mécanique théorique des fluides. FAVART..... Calcul des Probabilités et Physique Mathématique.
---	--

Secrétaire..... C. MONIER

Secrétaires honoraires.... { D. TOMBECK.
A. PACAUD.



A MON MAÎTRE M. LE PROFESSEUR G. DUPONT

Témoignage de ma profonde gratitude.

MEIS ET AMICIS

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	1
<i>Chapitre premier.</i> — L'AUTOXYDATION	3
Résultats connus.	3
Résultats personnels	8
<i>Chapitre II.</i> — OXYDATION PAR L'OXYGÈNE EN PRÉSENCE DE PHTALOCYANINES.	9
Phtalocyanines	9
Propriétés catalytiques des phtalocyanines	10
Intérêt des phtalocyanines.	13
Partie expérimentale	14
<i>Chapitre III.</i> — OXYDATION DES COMPOSÉS ÉTHYLÉNIQUES.	18
Oxydation suivant le type peroxyde P_1	20
Oxydation suivant le type peroxyde P_2	25
Relations entre les types d'oxydation P_1 et P_2	30
<i>Chapitre IV.</i> — CARBURES ALIPHATIQUES	33
<i>Chapitre V.</i> — CARBURES CYCLIQUES.	45
<i>Chapitre VI.</i> — CARBURES ÉTHYLÉNIQUES α -BENZÉNIQUES	58
<i>Chapitre VII.</i> — COMPOSÉS BENZÉNIQUES	67
CONCLUSIONS.	75
SPECTRES RAMAN	77
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.	79

AUTOXYDATION ET OXYDATION PAR L'OXYGÈNE CATALYSÉE PAR LES PHTALOCYANINES DES CARBURES ÉTHYLÉNIQUES ET BENZÉNIQUES

Par

CHARLES PAQUOT

INTRODUCTION

C'est un fait bien connu que beaucoup de produits organiques sont sensibles au phénomène de l'autoxydation, c'est-à-dire de l'oxydation spontanée, plus ou moins rapide, par l'oxygène gazeux atmosphérique. Pour mémoire je n'en citerai que quelques-uns : l'altération de certains composés éthyléniques à l'air comme l'acroléine qui se polymérise, ou l'essence de térébenthine qui laisse se déposer des cristaux d'hydrate de pinol, la transformation de l'aldéhyde benzoïque en acide. De même industriellement ces phénomènes d'autoxydation ont une grosse importance, par exemple ce sont eux qui interviennent dans la siccativité des huiles, le rancissement des corps gras, le gommage et le choc des carburants, le vieillissement du caoutchouc et des huiles de transformateurs.

Moureu, Dufraisse et leurs élèves se sont intéressés à cette question et ont en particulier étudié le problème des « antioxygènes », c'est-à-dire des corps qui sont capables de retarder ou d'empêcher l'altération des composés organiques par l'oxygène. D'un point de vue opposé, on connaît des corps qui sont capables de catalyser cette autoxydation et par exemple de rendre plus rapide la siccativité des huiles, le résinate de cobalt dans ce dernier cas est un catalyseur d'autoxydation.

Le travail qui va suivre a pour but d'étudier les phénomènes d'autoxydation dans les cas les plus simples où ils ont lieu, de trouver leur mécanisme et de caractériser les produits qui se forment au cours de ces autoxydations. Les corps étudiés sont les carbures monoéthyléniques, ainsi que quelques composés benzéniques. J'ai systématiquement laissé de côté

tous les autres corps autoxydables : carbures polyéthyléniques, acides et cétones éthyléniques, composés acétyléniques, ...

Le MOYEN employé a été le suivant : comme les composés organiques ainsi choisis donnent des produits d'autoxydation le plus souvent en quantité extrêmement faible, j'ai été amené à employer des catalyseurs. Les catalyseurs ayant une action sélective et changeant dans un certain nombre de cas la nature des produits de l'autoxydation, j'ai fixé mon choix sur un catalyseur déterminé, les phthalocyanines métalliques (et plus particulièrement celle de nickel), parce que celles-ci ont deux avantages : elles donnent les mêmes produits légers que l'autoxydation sans catalyseur, et elles donnent des rendements assez bons en ces produits légers et très peu de produits lourds.

Les RÉSULTATS sont assez complexes : il y a à la fois attaque du carbone situé en α de la double liaison et attaque de la double liaison elle-même.

Dans cette étude le côté cinétique de l'autoxydation ne sera pas étudié, ainsi que toutes les théories qui ont été échafaudées à ce sujet. D'autre part je ne considérerai pas comme phénomènes d'autoxydation les phénomènes qui, se produisant la plupart du temps à température élevée et rapidement, conduisent à une dégradation totale de la molécule organique avec formation de CO , CO_2 , H_2O , HCHO , HCO_2H , ... Les phénomènes étudiés ici sont des phénomènes lents et doux qui respectent le squelette carboné de la molécule, tels que ceux que la nature accomplit.

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure sous la haute direction de M. le professeur G. Dupont. Je tiens à lui exprimer ici tous mes remerciements pour les conseils éclairés qu'il m'a prodigués depuis mon entrée à l'Ecole Normale Supérieure.

Je remercie également M. Dulou, Chef de Travaux au Laboratoire pour tous les renseignements amicaux qu'il m'a toujours donnés, ainsi que tout le personnel pour son dévouement.

CHAPITRE PREMIER

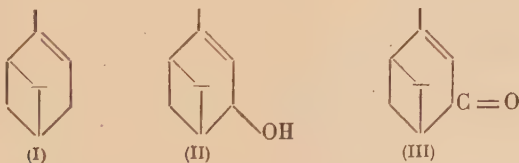
L'AUTOXYDATION

a) RÉSULTATS CONNUS

Les phénomènes d'autoxydation des carbures éthyléniques ont déjà fait l'objet d'un bon nombre de travaux. Parmi ceux-ci il y en a assez peu qui donnent des chiffres précis de rendement pour les divers composés obtenus. Ceux-ci d'ailleurs sont souvent difficiles à isoler à l'état pur et à caractériser avec certitude. La plupart des études entreprises ne l'ont été que dans un cas particulier, très peu d'auteurs ont cherché à avoir une vue d'ensemble sur la question ; parmi eux il y a principalement Engler, Staudinger, Ciamician et Silber, Stephens, et plus récemment Hock et Treibs.

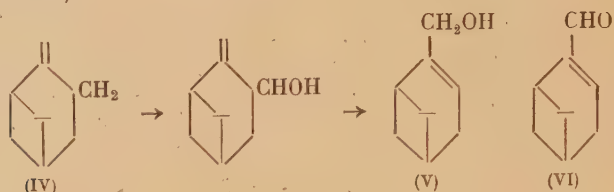
C'est parmi le groupe des TERPÈNES que l'on trouve des études relativement poussées, R. Dupont (1) en a récemment fait une revue assez détaillée.

L' *α -pinène* (I), le premier, a été étudié par Engler (2) qui a montré que ce corps donne un peroxyde. Ce sont Blumann et Zeitschel (3) qui ont réussi à isoler des produits d'autoxydation de la térébenthine grecque laissée 6 mois à l'air humide, le verbénol (II) et la verbénone (III). Par oxydation par l'oxygène catalysée par l'osmium métallique Wienhaus et Schumm (4) ont aussi trouvé la verbénone.

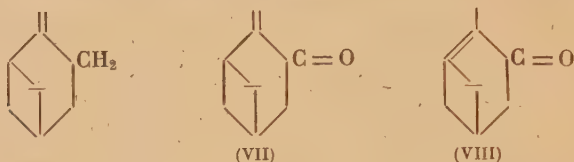


Le β -pinène (IV) a été étudié par Schmidt. Les premiers résultats (5) ont été démentis par lui récemment (6) et les produits d'autoxydation (en présence de résinate de cobalt) sont le myrténol (V) et le myrténal (VI). Le mécanisme, non indiqué, est vraisemblablement le suivant : oxydation du CH_2 cyclique suivie d'une transposition allyl-propénylique (nous

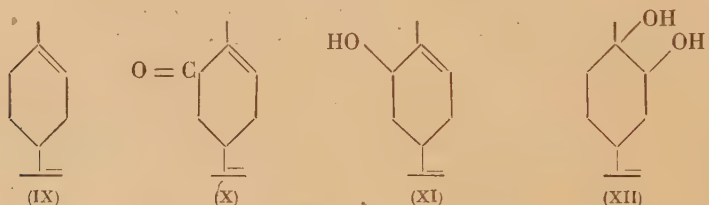
verrons dans notre étude un cas très net d'une telle transposition, mais en sens inverse) :



Notons que par SeO₂ (7) le β-pinène donne la pinocarvone (VII) qui peut s'isomériser partiellement en carvopinone (VIII); en solution alcoolique SeO₂ conduit au pinocarvéol (8), mélangé à un peu de carvopinone.



L'autoxydation du limonène (IX) a été étudiée par Blumann et Zeitschel (9) qui ont trouvé la carvone (X) et le carvéol (XI). R. Dupont (1) a en outre identifié le limonène-diol trans (XII).



Owen et Simonsen (10) étudiant l'autoxydation du Δ³ carène ont trouvé plusieurs produits et principalement une cétone α-éthylénique.

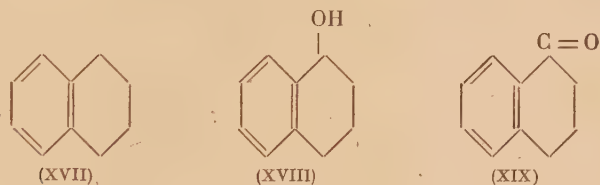
Les CARBURES CYCLIQUES ÉTHYLÉNIQUES ont été étudiés : à partir du cyclohexène (XIII) Zélinisky et Borissow (11) ont mis en évidence un peroxyde après 180 jours d'autoxydation, — leur travail est d'ailleurs critiqué par Stephens (12). Ce dernier a pu préparer ce même peroxyde avec un rendement inférieur à 1 o/o en abandonnant 4 mois du cyclohexène à la température ambiante en atmosphère d'oxygène. Hock et Ganicke (14) ont pu isoler en plus grande quantité le peroxyde en autoxydant le carbure en présence d'un éclairage ultra-violet; et ce peroxyde, par décomposition en milieu alcalin, donne du cyclohexénol. En opérant en présence d'osmium colloïdal Willstätter et Sonnenfeld (15) puis Kötze et Richter (16) ont pu identifier dans les produits d'autoxydation du cyclohexène, le cyclohexénol (XIV), l'aldéhyde Δ¹-cyclopenténylformique (XV), puis l'acide adipique et la cyclopenténone. Et même on a pu breveter (17) la prépara-

tion de cyclohexénone (XVI) par oxydation du cyclohexène par l'oxygène en présence de certains sels organiques de métaux lourds.



Des résultats analogues sont trouvés par R. Dupont en oxydant les *méthyl-* (18) et *diméthyl-* (19) *cyclohexènes* : il trouve la cétone α -éthylénique, le glycol obtenu par fixation de deux OH sur la double liaison, et le produit de coupure de celle-ci.

De même la *tétraline* (XVII) donne très facilement un peroxyde (20) (21) qui suivant son mode de décomposition conduit à l' α -tétralol (XVIII) (par le zinc et l'acide acétique), à l' α -tétralone (XIX) (sulfate ferreux ou décomposition alcaline), ou au mélange de ces deux corps (décomposition thermique).



Engler et Frankenstein (22) ont étudié l'autoxydation de *fulvènes* ; ils ont montré l'existence d'un diperoxyde, mais n'ont pu déterminer de façon certaine sa formule.

Si les carbures cycliques ont été étudiés quant à leur autoxydation les CARBURES ÉTHYLÉNIQUES ALIPHATIQUES, l'ont été fort peu : Hock et Neuwith (23) en soumettant l'*hexène-1* au rayonnement U.-V. en présence d'oxygène ont obtenu après 200 heures moins de 1 o/o d'un peroxyde qui, décomposé par le sulfite de sodium, leur a fourni de l'hexène-1-ol-3. Et ils n'ont pu identifier les produits obtenus à partir du méthyl-2-pentène-1.

Très récemment Jacquemain (24) a pu en 90 jours et à 18° fixer O₂ sur le 2-4-diméthylpentadiène-1-3 et obtenir un peroxyde C₇H₁₂O₂ ou C₁₄H₂₄O₄ qui, par chauffage prolongé à 80°, donne un dimère C₁₄H₂₄ du carbure.

Klages (25), puis Staudinger (26) ont trouvé que, par autoxydation, le *diphényléthylène* (C₆H₅)₂C=CH₂ donne par coupure de la benzophénone et de l'aldéhyde formique.

De façon analogue Tiffeneau (27) a montré que dans l'oxydation des carbures $\begin{matrix} \text{Ar} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, il se formait toujours de l'aldéhyde formique (ou du trioxyméthylène), c'est-à-dire qu'il y avait coupure à la double liaison.

Parmi les CARBURES BENZÉNIQUES un certain nombre ont été étudiés. Ciamician et Silber (28) ont montré que des radicaux —CH₃ attachés à un

noyau benzénique sont autoxydés à la température ambiante en présence d'eau et transformés en $-\text{CHO}$ quelquefois, et plus généralement en $-\text{CO}_2\text{H}$. Les rendements sont au maximum de 37 o/o pour des durées d'autoxydation s'échelonnant de 6 mois à 1 an. Dans des conditions analogues l'éthylbenzène donne de l'acétophénone, ainsi que les acides benzoïque et formique.

Stephens a fait des études semblables à une température de l'ordre de 100° . Pour les méthylbenzènes (29) les produits d'autoxydation sont l'aldéhyde puis l'acide. Il n'y a jamais d'alcool comme produit final, ni même comme produit intermédiaire (30) et l'eau a un effet inhibiteur sur l'autoxydation. Les rendements sont faibles : 6 o/o maximum pour des durées d'autoxydation allant de 9 à 48 jours.

Le même auteur (31) obtient 19 o/o d'acétophénone en autoxydant pendant 24 jours l'éthylbenzène à $110^\circ-115^\circ$; — c'est là le rendement le plus élevé qu'il ait obtenu dans ses expériences. Avec d'autres corps à chaîne latérale Stephens montre que l'attaque a toujours lieu en α des C_6H_5 .

Sous de fortes pressions (30 à 75 atmosphères) et à des températures élevées (200° à 500°) Newitt et Burgoyne (32) ont montré que les carbures benzéniques donnent des mono- et poly-phénols en présence d'oxygène en plus des alcool, aldéhyde, acide obtenus par attaque des chaînes latérales. Le benzène qui n'est pas autoxydable dans les conditions usuelles donne ici du phénol, puis de l'hydroquinone et même de la quinone.

De tous ces résultats nous pouvons conclure que les carbures éthyléniques étudiés ont deux points sensibles à l'autoxydation : la double liaison elle-même (fixation de deux OH ou coupure) et surtout le carbone situé en α de celle-ci (obtention d'alcool et de cétone α -éthyléniques). En outre il y a toujours formation très abondante de produits lourds : dimères et polymères du carbure et des produits légers de l'autoxydation, résines.

Les carbures benzéniques s'autoxydent dans les chaînes latérales en α du noyau avec formation d'aldéhyde ou de cétone, puis d'acide, — avec en outre raccourcissement de la chaîne latérale (28) dans le cas où celle-ci a plusieurs atomes de carbone et formation d'aldéhyde et d'acide benzoïques. *Ce sont ces conclusions que nous allons préciser et généraliser.*

LES PEROXYDES ORGANIQUES. — Les peroxydes organiques jouent un grand rôle dans l'autoxydation. Engler a montré, notamment pour la « térébenthine » (33) et (2), que les carbures éthyléniques A donnent d'abord un peroxyde AO_2 , lequel peut, par réaction sur un corps B, donner :



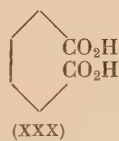
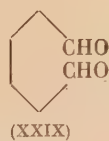
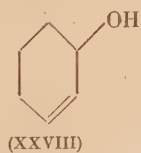
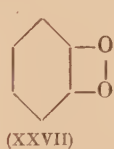
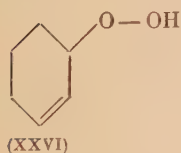
Cette hypothèse des peroxydes faite par Engler a été largement vérifiée par la suite, et les peroxydes eux-mêmes ont pu être isolés. Mais le schéma simple précédent a été souvent modifié et a donné lieu à diverses théories (Moureu et Dufraisse, Dupont, ...) dont la discussion dépasse le cadre de ce travail.

Dans les conditions normales la quantité de peroxyde est très faible en général : nous avons vu que Stephens (13) en obtenait moins de 1 o/o avec le cyclohexène, corps facilement autoxydable. Hartmann a pu obtenir 20 o/o de peroxyde de tétraline ; c'est d'ailleurs le corps qui donne le plus facilement un peroxyde relativement stable.

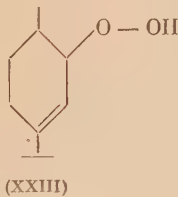
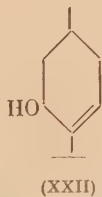
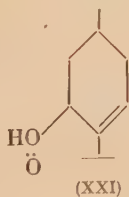
Hock a mis au point une technique pour préparer des quantités plus importantes de peroxyde : il irradie par l'U.-V. le carbure autoxydable, — puis isole et purifie le peroxyde par distillation sous des vides de l'ordre de 0,1 mm. Il a ainsi obtenu les peroxydes de tétraline (21), de cyclohexène (14) (rendement 25 o/o après 200 heures à 30°-40°), d'hexène-1 (23) (rendement maximum 2 o/o de peroxyde après 200 heures), de *p*.menthène (34) (rendement 15 o/o de peroxyde après 24 heures à 50°) (1), d'indane (35), et de carbures aromatiques, *p*.xylène et éthylbenzène (36). On peut d'ailleurs se demander si, dans ces expériences, il n'y a pas intervention de l'ozone en plus de l'oxygène et si le peroxyde ne peut pas provenir de la réduction partielle d'un ozonide se superposant à la fixation directe de l'oxygène sur le carbure.

Criegee (37) a préparé, outre le peroxyde de cyclohexène, ceux de cyclopentène, de méthylcyclohexène et de tétraline, — et ceci avec des rendements de l'ordre de 70 o/o.

Hock a aussi étudié la décomposition de ces peroxydes par des solutions alcalines (sulfite de soude en particulier). Il obtient un alcool α -éthylénique. Il admet, pour le cyclohexène, que le peroxyde peut exister sous deux formes (14) qu'il écrit (XXVI) et (XXVII) :



(1) Les résultats de Hock relatifs au *p*.menthène (XX) sont en désaccord avec les règles d'autoxydation que j'établirai plus loin. On devrait en effet avoir le peroxyde (XXI), puis l'alcool (XXII), — et non pas comme l'écrit Hock le peroxyde (XXIII) et l'alcool (XXIV) :



D'autre part j'ai repris la préparation du *p*.menthène indiquée par Hock (déshydratation du menthol par ZnCl_2) et le spectre Raman du carbure obtenu m'a montré que l'on obtenait, non pas le Δ^3 -menthène pur (XX), mais un mélange des Δ^2 (XXV) et Δ^3 menthènes où le Δ^3 -domine (raie de double liaison 4 fois plus forte environ).

A partir de ces deux formes (XXVI) et (XXVII) Hock explique la formation des produits qu'il a obtenus : (XXVI) donne le cyclohexénol (XXVIII) tandis que (XXVII) donne la dialdéhyde (XXIX) puis l'acide adipique (XXX).

Pour les autres carbures les deux formes du peroxyde seraient :



et suivant les auteurs l'une ou l'autre des formules est préférée.

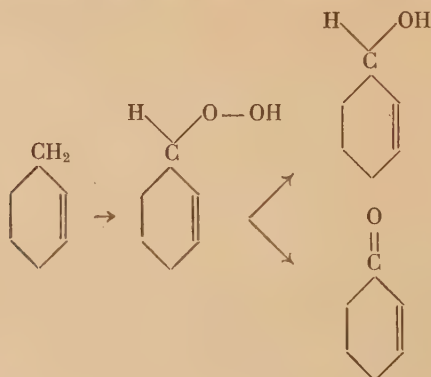
b) RÉSULTATS PERSONNELS

Nos études sur l'autoxydation des carbures éthyléniques ont été très peu nombreuses. Elles n'ont porté que sur le cyclohexène (38) et ont eu pour but de montrer que, contrairement à ce qui a été dit, ce carbure s'autoxyde en donnant, outre le Δ^1 cyclohexénol-3 déjà trouvé, de la Δ^1 cyclohexénone-3.

A la température ambiante (15°) un flacon de cyclohexène relié à un gazomètre à oxygène absorbe lentement l'oxygène. Après 1 mois on chasse le cyclohexène restant par distillation, et, dans la faible quantité de produits distillables ensuite, on caractérise la cyclohexénone par son spectre Raman (39) et par sa semicarbazone ($F = 160^\circ - 161^\circ$).

Dans une oxydation conduite de façon analogue, mais à 40°, après 400 heures, on peut séparer, outre 67 o/o de cyclohexène, 14 o/o de cyclohexénone, 3 o/o de cyclohexénol et un résidu indistillable de 16 o/o. D'autre part le produit brut recolore le réactif de Schiff, ce qui indique la présence d'un aldéhyde à l'état de traces, vraisemblablement l'aldéhyde cyclopenténylformique (que l'on trouve dans d'autres cas comme par l'oxydation à l'aide de SeO_2 , ou par autoxydation en milieu acétique).

En résumé, sans catalyseur, le cyclohexène s'oxyde lentement pour donner la cétone α -éthylénique et un peu d'alcool α -éthylénique. Le mécanisme paraît être le suivant dans ce cas (nous reviendrons plus loin en détail sur ce mécanisme et préciserons la formule à donner au peroxyde) :



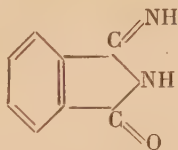
CHAPITRE II

OXYDATION PAR L'OXYGÈNE EN PRÉSENCE DE PHTALOCYANINES

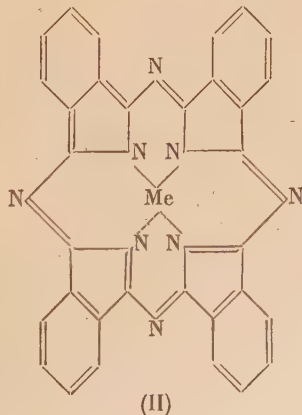
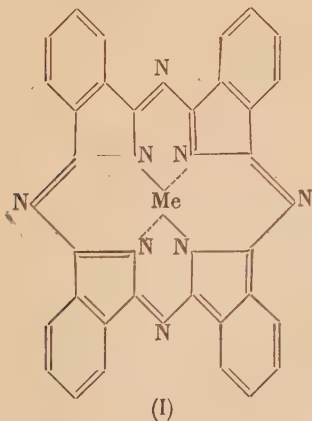
a) LES PHTALOCYANINES

Les phtalocyanines sont des colorants synthétiques découverts par hasard en 1928 dans une préparation industrielle de phtalimide (par action de l'ammoniaque sur l'anhydride phtalique dans des récipients en fer). Ce sont surtout Linstead (40) et ses collaborateurs qui les ont étudiés en détail, qui ont établi leur structure et montré leurs principales propriétés.

Les phtalocyanines sont obtenues par action à haute température sur un métal ou un sel métallique d'*o*.dibenzamide, d'*o*.cyanobenzamide ou d'*o*.dicyanobenzène. Le composé organique réagit sous forme intermédiaire d'iminophthalimidine (noyau de l'iso-indole) :

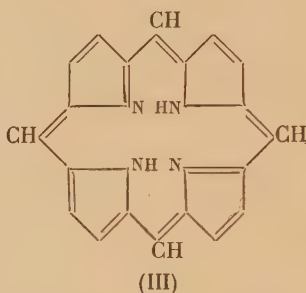


Quatre de ces corps. s'unissent à un atome de métal, 2 par les valences normales et 2 par les valences supplémentaires. On leur donne les deux formules suivantes :



En fait ces deux formules (I) et (II) sont « deux formules limites » d'un seul corps présentant de très nombreuses possibilités de mésomérie. Ces formules ont été proposées par Linstead, puis vérifiées par plusieurs auteurs : Robertson (41), Woodward (42), Endermann (43). Robertson, en particulier, par une étude très poussée des spectres X sur des cristaux de phtalocyanines, a pu calculer la position dans l'espace de tous les atomes constituant la molécule. Il a trouvé que la molécule est plane, et qu'elle a bien la constitution proposée.

Sur la formule développée nous voyons apparaître une grande analogie de structure entre les phtalocyanines et les catalyseurs biologiques : hémimine, chlorophylle, porphyrines. La formule de la porphine (III) est, en effet, très voisine, et tous les catalyseurs biologiques précédents dérivent de ce même squelette :



Les dérivés métalliques de la porphine, comme les dérivés magnésiens ou phyllines provenant de la dégradation de la chlorophylle, ferreux ou hèmes, chloroferriques ou hémimes, sont tout à fait comparables aux phtalocyanines correspondantes. La structure électronique du cycle central à 16 atomes est identique, la conjugaison répétée des doubles liaisons est la même ; c'est ce qui explique les relations étroites entre ces divers composés.

En plus de cette analogie de formule, il y a des analogies de propriétés : couleur très prononcée, stabilité vis-à-vis de beaucoup de réactifs, propriétés chimiluminescentes [Cook (44) et Helberger (45) les ont étudiées pour les phtalocyanines], propriétés chimiques de catalase.

b) PROPRIÉTÉS CATALYTIQUES DES PHTALOCYANINES

Les phtalocyanines métalliques ont des propriétés de catalase analogues à celles de l'hémimine et de ses complexes : Cook (46) a mis en évidence qu'elles avaient la propriété de décomposer l'eau oxygénée.

De façon analogue Cook (47) a montré que la phtalocyanine de fer (et non les autres sauf celles de cuivre et de cobalt qui sont très peu actives) décompose très vivement le peroxyde de tétraline, — et que cette décomposition devait se faire par l'intermédiaire d'une composition transitoire peroxyde + catalyseur.

En outre, les phtalocyanines sont aussi des catalyseurs d'oxydation, comme l'a montré Cook (39). J'en ai déjà donné quelques exemples dans les séries cyclohexénique (48) (38) et benzénique (49).

Le MÉCANISME DE CETTE CATALYSE D'OXYDATION n'a pas encore été démontré. Nous allons essayer d'en donner une explication.

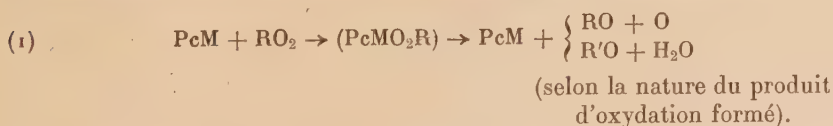
Tout d'abord nous devons noter que les peroxydes prennent naissance sans catalyseur avec une extrême lenteur, — nous l'avons déjà signalé dans quelques exemples (p. 7) et le reverrons plus loin (p. 69). La première hypothèse à faire sur le mécanisme d'action du catalyseur consisterait à dire que celui-ci intervient en accroissant la vitesse de formation du peroxyde. Mais dans ce cas la proportion de peroxyde dans le produit oxydé devrait être plus forte que sans catalyseur, — or c'est en général le contraire qui se produit. En outre sans catalyseur l'autoxydation conduit à une forte proportion de polymères qui proviennent le plus souvent d'un des modes de décomposition du peroxyde, — et ici, avec catalyseur, ces polymères sont peu abondants. Cette première hypothèse n'est donc pas satisfaisante.

Nous sommes par suite amenés à admettre que le catalyseur intervient à la fois sur la réaction de formation et sur celle de décomposition du peroxyde. Il est donc logique d'admettre qu'il se forme des combinaisons du peroxyde avec le catalyseur. Ceci rejoint le résultat de M. G. Dupont (50) relatif à l'existence d'un composé d'addition abiétate de Co-acide abiétique oxydé dans le cas de l'autoxydation de l'acide abiétique catalysée par l'abiétate de Co, et celui de Cook relatif à l'action de la phtalocyanine sur le peroxyde de tétraline pur et à l'existence d'un composé d'addition intermédiaire. On peut écrire ce dernier résultat de la façon suivante, en désignant par R le carbure autoxydable et par PcM la phtalocyanine métallique, les composés écrits entre parenthèses étant particulièrement instables et très réactibles :

Réaction de formation du peroxyde :



Réaction de décomposition du peroxyde pur par la phtalocyanine :

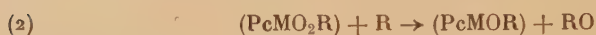


La combinaison transitoire ($PcMO_2R$) se fait par l'intermédiaire de l'un des atomes d'oxygène du peroxyde et de l'atome métallique de la phtalocyanine, vraisemblablement par des « valences résiduelles » très faibles. Nous sommes ainsi ramenés à l'hypothèse du catalyseur porteur de l'oxygène peroxydique.

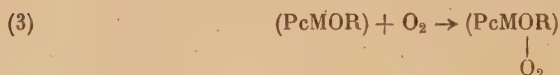
Dans la catalyse d'oxydation, phénomène très voisin de l'autocatalyse

au sens donné à ce terme par M. G. Dupont (51), un ou plusieurs corps intermédiaires, des « moloxydes », joueraient le rôle de transporteur d'oxygène : ils fixeraient l'oxygène moléculaire et le rendraient en oxydant le carbure. On peut formuler cette hypothèse de la façon suivante, d'autres structures de ces « moloxydes » pouvant d'ailleurs être envisagées :

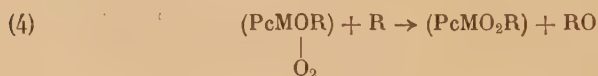
La formation initiale de ces corps a pour origine l'action du composé transitoire (PcMO_2R) déjà signalé sur le carbure R :



et c'est ce complexe (PcMOR) qui sert de transporteur d'oxygène :

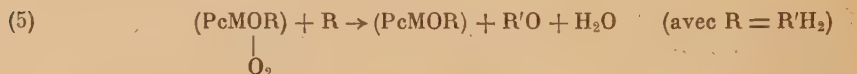


puis :



et le cycle se continue par la réaction (2).

Un second processus est possible et explique la formation simultanée d'un produit oxydé (cétone) et d'eau :



Le complexe (PcMOR) peut aussi prendre naissance par combinaison du catalyseur PcM et d'un oxyde RO à l'état activé :



Au total la formation initiale de « moloxyde » se fait par les réactions (1) et (6), tandis que la catalyse d'oxydation a lieu par le jeu successif des réactions (2), (3) et (4), ou des réactions (3) et (5).

Du point de vue global; et pour ce qui est de la nature des produits d'oxydation et non de leurs proportions respectives, tout se passe comme dans le cas de l'autoxydation non catalysée où l'on admet qu'un composé éthylénique R donne un peroxyde RO_2 et que ce peroxyde se décompose ensuite. Aussi dans l'étude qui va suivre nous discuterons des formules possibles à donner au peroxyde RO_2 et des divers modes de décomposition de ceux-ci, bien qu'ils ne se forment effectivement qu'en faibles proportions dans nos oxydations catalysées. Les conclusions que nous en tirerons, vérifiées par l'expérience, justifient ce mode d'exposition, qui a l'avantage d'expliquer la formation des produits que l'on obtient, aussi bien dans l'oxydation catalysée par les phtalocyanines, que dans l'autoxydation sans catalyseur.

c) INTÉRÊT DES PHTALOCYANINES

Les phtalocyanines ont un double intérêt : pratique et théorique.

INTÉRÊT PRATIQUE. — Sans catalyseur les autoxydations à basse température donnent surtout des produits lourds, des polymères : c'est le cas qui se présente dans la siccativité des huiles à froid, ou dans les autoxydations de terpènes où l'on obtient de l'ordre de 80 o/o de polymères. D'un autre côté quand on opère à température élevée, en phase vapeur, sous pression quelquefois, on obtient une proportion notable de produits légers, mais dégradés plus ou moins fortement. Ainsi à 400° le naphthalène et le benzène sont oxydés par l'air en présence d'anhydride vanadique respectivement en acides (et anhydrides) phtalique et maléique.

L'intérêt de la catalyse par les phtalocyanines est de permettre une oxydation à basse température conduisant à une forte proportion en produits légers non dégradés jointe à une teneur relativement faible en dimères et polymères.

Un autre intérêt de ces oxydations catalysées par les phtalocyanines réside dans le fait que ces produits légers sont les mêmes que ceux que l'on obtient dans les phénomènes d'autoxydation non catalysée. Ceci est vérifié dans les exemples d'autoxydation bien connus : limonène (9) et (1), α -pinène (3), cyclohexène (4), (13) et (14), carbures benzéniques (28), (29) et (31).

L'emploi des phtalocyanines comme catalyseurs permet donc, dans l'étude de l'autoxydation, une durée d'oxydation plus courte jointe à un accroissement du rendement en produits légers. Nous verrons plus loin à titre d'exemple (p. 68) un tableau comparatif entre mes résultats et ceux de Stephens relatifs aux composés benzéniques, montrant de façon très nette cette augmentation de rendement.

C'est donc pour ces raisons, jointes à la facilité de préparation et à la stabilité remarquable du catalyseur, que j'ai porté mon choix sur les phtalocyanines métalliques, et particulièrement sur celle de nickel, pour catalyser les autoxydations à étudier.

INTÉRÊT THÉORIQUE. — En plus de cet intérêt pratique, les phtalocyanines en tant que catalyseurs d'oxydation ont un intérêt théorique qui réside dans la grande analogie de structure et de propriétés qui relie celles-ci aux catalyseurs biologiques comme l'hémoglobine ou la chlorophylle.

L'étude des phtalocyanines pourra donc peut-être permettre d'augmenter nos connaissances sur ces phénomènes biologiques complexes en en disséquant les mécanismes élémentaires.

Il faut d'ailleurs noter que des oxydations catalysées par ces composés biologiques ont déjà été signalées : Franke (52) a étudié l'autoxydation

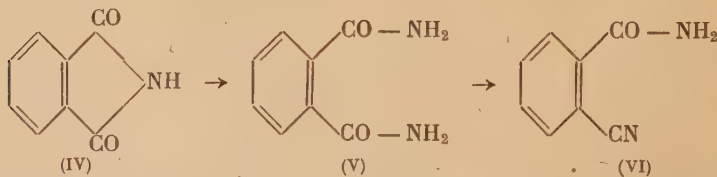
d'acides gras éthyléniques (oléique et linoléique) et parmi la grande quantité de catalyseurs passés en revue par lui, les plus actifs sont justement des corps de la série des porphyrines de fer (hémine, mésohémine et surtout deutérohémine). Puis il a montré (53) qu'un certain nombre de caroténoïdes avaient le même pouvoir catalytique sur ces acides gras, mais pas sur leurs glycérides. Avec ces derniers, il fallait la présence d'hémine pour obtenir des résultats analogues de catalyse d'oxydation. De même l'hémine catalyse l'oxydation des caroténoïdes en solution dans le xylol. *Donc les catalyseurs biologiques genre hémine, c'est-à-dire porphines substituées chloroferriques, sont des catalyseurs d'oxydation au même titre que les phtalocyanines.*

D'autre part, Engler et Herzog (54) ont proposé en 1909 une théorie des combustions respiratoires basée sur l'autoxydation : il y aurait d'abord fixation directe de l'oxygène sur les corps non saturés avec formation de peroxydes, puis ces peroxydes réagiraient et attaqueraient les corps non directement oxydables. Et ces auteurs arrivent ainsi à expliquer bon nombre de réactions biochimiques comme les oxydases et les catalases. Ce mécanisme est par suite très voisin de celui que j'ai proposé plus haut.

Nous voyons donc que dans la nature il y a à la fois des réactions d'autoxydation et des composés catalyseurs de ces mêmes réactions. Reliant ces deux phénomènes, et afin de pouvoir les mieux pénétrer, il est intéressant d'étudier les cas simples d'autoxydation catalysée : c'est ce que les phtalocyanines vont nous permettre de réaliser avec les carbures éthyléniques (et benzéniques).

d) PARTIE EXPÉRIMENTALE

PRÉPARATION DES PHTALOCYANINES. — Les phtalocyanines ont été obtenues (55) à partir d'*o*-cyanobenzamide (VI). Je rappellerai ici la préparation classique de ce composé à partir de la phtalimide (IV) en deux temps : action de l'ammoniaque (56) donnant la phtalamide (V), puis déshydratation de l'une des deux fonctions amide par le mélange acide-anhydride acétiques (57).



Phtalamide : agiter pendant 24 heures à froid 200 gr. de phtalimide soigneusement pulvérisée avec 600 cc. d'ammoniaque ($d=0,880$). Filtrer le gâteau microcristallin de diamide. Sécher à 100°. Rendement presque quantitatif.

***o*-cyanobenzamide :** porter rapidement à l'ébullition une suspension de

164 gr. de phtalamide dans 180 gr. d'acide acétique et 200 gr. d'anhydride acétique. Dès que le liquide devient clair (1 heure environ) arrêter le chauffage. La cyano-amide brute, souillée d'un peu de phtalimide, précipite au refroidissement. Rendement : 75 o/o.

Phtalocyanines : les phtalocyanines de Fe, Co, Mg ont été préparées suivant les méthodes données par Linstead. Pour la phtalocyanine de Ni, divers essais ont été effectués. La technique la meilleure est la suivante :

Chauffer au bain de sable 7 heures à 265° un mélange de 75 gr. d'o-cyanobenzamide (VI) et de 25 gr. d'oxyde de nickel précipité pur (exempt de cobalt) et préalablement desséché à l'étuve. Pulvériser le produit de la réaction et extraire au Soxhlet par l'acétone tous les produits organiques autres que le catalyseur. Ensuite laver plusieurs fois par de l'acide chlorhydrique pur pour éliminer l'oxyde de nickel n'ayant pas réagi. Laver à l'eau et à l'alcool. Dessécher. On obtient de 34 à 38 gr. de phtalocyanine pure, soit un rendement de 51 à 57 o/o.

La phtalocyanine de nickel ainsi obtenue est de couleur vert foncé. On peut la sublimer sous un vide de l'ordre du millimètre : on obtient alors un produit cristallisé foncé à reflets mordorés. Ces deux formes de phtalocyanine ont une activité comparable à l'état pulvérisé.

Des essais effectués en présence de solvants (nitrobenzène, α -chloronaphtalène) n'améliorent pas le rendement en phtalocyanine pure. Ces procédés, employés dans divers brevets de colorants (58), donnent en effet d'autres corps fortement colorés qui, contrairement aux phtalocyanines, sont extractibles par l'acétone au Soxhlet.

TECHNIQUE DE L'OXYDATION. — La technique adoptée est voisine de celle de Cook (47) : un courant d'oxygène (et rarement d'air comprimé) passe bulle à bulle dans le carbure à oxyder, seul ou en solution, maintenu à température constante et contenant en suspension le catalyseur. Un réfrigérant ascendant fait refluer le carbure qui aurait pu être entraîné par le courant gazeux. Ensuite se trouve un laveur à eau L permettant d'arrêter les produits volatils solubles, notamment l'acétone et l'acétaldéhyde que l'on trouve assez souvent comme produits de l'oxydation.

La quantité de catalyseur employée est de l'ordre de 5 o/oo en poids par rapport au carbure : c'est une quantité très faible, beaucoup plus faible que les quantités de catalyseurs normalement employées dans les oxydations (résinate de Co par exemple) et les hydrogénations (nickel par exemple).

Les durées d'oxydation s'échelonnent en général entre 50 et 300 heures.

L'augmentation de poids du ballon dans lequel se fait l'oxydation permet grossièrement de suivre la marche de celle-ci.

Une fois l'oxydation terminée, le produit brut est filtré ; la phtalocyanine ainsi récupérée peut après lavages être utilisée à nouveau dans la plupart des cas, — on peut aussi la dissoudre dans SO_4H_2 concentré et la reprécipiter en jetant cette solution sur de la glace, sauf pour la phtalocya-

nine de Mg qui donne dans ce cas la phtalocyanine libre. Après cette filtration on peut, soit entraîner à la vapeur d'eau (pour les terpènes surtout), soit distiller directement avec précaution en évitant une décomposition trop brusque de la petite quantité de peroxydes existant dans ce produit brut, — décomposition qui se produit après que tout le carbure non oxydé a été chassé lorsque l'on est obligé d'élever la température pour permettre la distillation des produits suivants. A partir d'un carbure très pur distillant sous 1° maximum, on obtient ainsi un mélange qui généralement passe sur 150° ou 200° en laissant un résidu plus ou moins important ; pour en isoler des fractions pures il faut toujours faire plusieurs tours de distillation et fractionner beaucoup. Et il arrive encore que les fractions ainsi obtenues soient des mélanges. Nous en verrons des exemples.

COMPARAISON DES DIVERSES PHTALOCYANINES. — J'ai cherché à comparer le pouvoir catalytique de quatre phtalocyanines : fer (par analogie avec l'hémine), magnésium (par analogie avec les phyllines et la chlorophylle), nickel et cobalt (métaux utilisés dans les catalyses d'hydrogénation et d'oxydation). Les essais comparatifs ont porté sur l' α -pinène et sur la tétraline (cf. p. 53 et p. 74).

La conclusion que l'on tire de ces résultats est que la phtalocyanine de nickel est préférable aux autres : rendements plutôt plus élevés en produits légers d'oxydation (produits contenant un ou deux atomes d'oxygène et ayant le même squelette carboné que le carbure de départ, sans polymérisation), — moins de polymères, de produits lourds, — catalyseur récupérable, pouvant servir plusieurs fois.

Ceci explique que dans toutes les autres oxydations ce soit la phtalocyanine de nickel seule qui ait été employée.

RÔLE DE LA TEMPÉRATURE. — En se reportant aux résultats donnés pour l' α -pinène, la tétraline, l'éthylbenzène, nous voyons qu'il existe une température optimum pour l'obtention des produits légers d'oxydation. Elle est de l'ordre de 80° à 100° pour les carbures éthyléniques, et de 110° à 120° pour les composés benzéniques. Au-dessous de cette température optimum la proportion de produits oxydés décroît notablement, au-dessus la proportion de polymères devient trop importante. Ces polymères proviennent vraisemblablement de la décomposition thermique des peroxydes sans intervention du catalyseur puisqu'on l'observe dans la décomposition de ces peroxydes en l'absence de catalyseur (siccativité des huiles par exemple).

RÔLE DU SOLVANT. — Dans beaucoup de cas j'ai trouvé comme produits d'oxydation un mélange d'alcool et de cétone α -éthyléniques. Dans le but de voir si l'alcool était l'intermédiaire par lequel se fait la cétone, l'oxydation a été faite en solution dans le mélange acide-anhydride acétiques, de façon à soustraire l'alcool à une oxydation ultérieure en le transformant en acétate (analogie avec la méthode de Guillemonat (39) dans l'oxydation

par SeO_2). Dans ce cas, et avec le cyclohexène, l'éthylcyclohexène et le limonène, le résultat est, outre un rendement plus faible en produits oxydés, tant alcool que cétone, l'apparition d'un cycle en C_6 . L'alcool n'est donc pas l'intermédiaire entre le carbure et la cétone. Nous y reviendrons.

Dans le but de soustraire la cétone éthylénique à une oxydation ultérieure, l'oxydation a été faite en émulsion avec une solution aqueuse sulfite-bicarbonate de soude. Avec le cyclohexène le résultat est une oxydation à peu près nulle. Seul le sulfite est transformé en sulfate. Le résultat n'a d'ailleurs rien de surprenant car le sulfite est connu en tant qu'anti-oxygène.

Le catalyseur étant légèrement soluble dans la pyridine, l'oxydation a été faite dans ce solvant : dans le cas du méthyl-3-pentène-2 l'oxydation est très faible, presque nulle.

En conclusion, les oxydations ont été faites sans solvant.

Ceci a donc conduit à faire des oxydations en *milieu neutre*. Il serait intéressant de voir si les résultats sont les mêmes quand on opère à *un autre pH*, en milieu acide ou en milieu basique, puisque le *pH* a une grande importance pour tout ce qui est des phénomènes vitaux.

CHAPITRE III

OXYDATION DES COMPOSÉS ÉTHYLÉNIQUES

Parmi tous les composés organiques sensibles au phénomène de l'autoxydation, ceux dont la constitution est la plus simple sont les carbures monoéthyléniques. C'est donc avec de tels corps que j'ai étudié les produits obtenus dans l'oxydation par l'oxygène en présence de phtalocyanines comme catalyseurs. J'ai pu ainsi disséquer le mécanisme de telles oxydations sur ces cas simples; ceci peut permettre ultérieurement de concevoir ce qui se passe dans les autoxydations de composés plus compliqués.

Tout d'abord il faut noter que dans toutes les oxydations une fraction importante (de 30 à 50 o/o en général) du carbure n'est pas touchée et se retrouve intacte après l'oxydation.

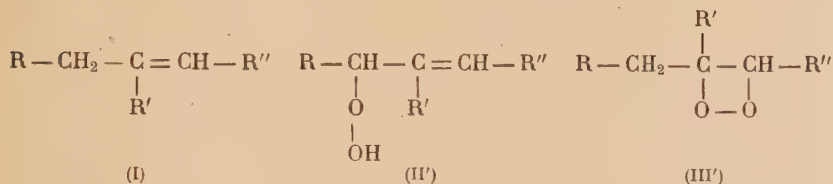
Le premier groupe de composés qui se forment dans l'autoxydation est formé par des corps gazeux : hydrogène, gaz carbonique, oxyde de carbone, formaldéhyde, méthane... Ce phénomène est bien connu et a été mis en évidence de nombreuses fois, principalement par la technique suivante : l'autoxydation est faite en tube scellé et on analyse à la fin les gaz se trouvant dans le tube. Ainsi, par exemple, R. Dupont (18), dans l'autoxydation du méthylcyclohexène, a mis en évidence la formation de CO_2 , CO et H_2 .

Notons toutefois que la proportion de ces corps gazeux est toujours faible. D'autre part ils proviennent d'une dégradation importante de la molécule. C'est pourquoi je n'ai pas étudié la formation de tels corps, la technique d'oxydation ne le permettant d'ailleurs pas.

..

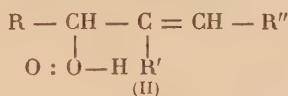
Il est admis actuellement que l'autoxydation sans catalyseur se fait par l'intermédiaire de corps de constitution encore indéterminée appelés « moloxydes », — corps qui, extrêmement rapidement, évoluent vers une forme relativement plus stable, le « peroxyde », isolable dans certaines conditions, nous l'avons vu (en particulier travaux de Hock et collaborateurs). Ce peroxyde se décompose lui-même pour donner des produits d'oxydation stables.

D'après les résultats qui suivent, il est nécessaire d'admettre que dans l'oxydation catalysée par les phthalocyanines il y a deux types différents d'oxydation conduisant aux mêmes résultats que les deux peroxydes qui seraient formés dans l'autoxydation non catalysée, car on observe toujours les produits de décomposition de ces deux peroxydes. Nous avons vu que divers auteurs avaient déjà proposé deux formules (II') et (III') pour représenter le peroxyde d'un carbure éthylénique (I), et que l'une ou l'autre de ces formules était préférée suivant les cas :

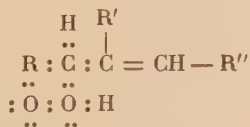


J'ai été amené à admettre que ces deux peroxydes se forment simultanément dans l'autoxydation et à leur donner des formules légèrement différentes (II) et (III) mettant en évidence « l'oxygène actif » qu'ils comportent au sens de M. G. Dupont (59) (oxygène libérant I de KI par exemple). J'emploierai la notation suivante :

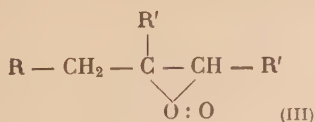
OXYDATION TYPE PEROXYDE P₁. — Le peroxyde P₁ est formé par l'attaque du carbone voisin de la double liaison, celle-ci subsistant dans la molécule du peroxyde (α-oxydation). Pour le carbure (I) il sera de la forme (II) :



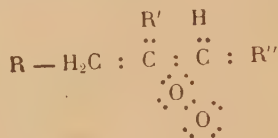
On peut dire que la molécule d'oxygène O₂ est passée par un état activé $\overset{+}{\text{O}}-\bar{\text{O}}$, dans lequel elle est capable de s'insérer par son atome $\overset{+}{\text{O}}$ entre les atomes de carbone et d'hydrogène. La représentation électronique de la partie active de la molécule est alors :



OXYDATION TYPE PEROXYDE P₂. — Le peroxyde est formé par addition de l'oxygène $\overset{+}{\text{O}}$ de la molécule activée sur la double liaison ; il n'est donc plus éthylénique. Pour le même carbure (I) que précédemment, il aura pour formule (III) :

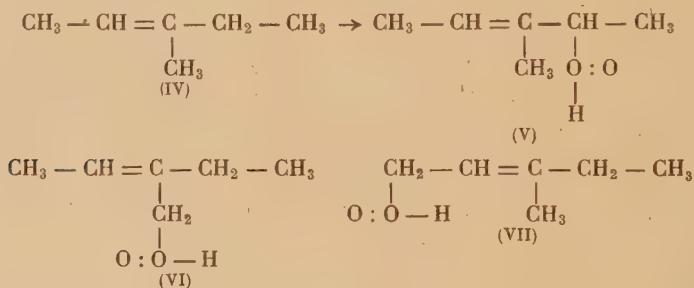


et la structure électronique de sa partie active sera :



a) OXYDATION SUIVANT LE TYPE PEROXYDE P₁

SÉRIE ALIPHATIQUE. — Tous les exemples étudiés montrent que, en série aliphatique, pour un carbure monoéthylénique disubstitué sur un des atomes de carbone de la double liaison, le carbone attaqué se trouve toujours du côté le plus substitué, — et que, en outre, le groupement CH₂ est plus facilement attaqué que le groupement CH₃. C'est la même règle que Guillemonat (39) a établie pour l'attaque par SeO₂. Ainsi le méthyl-3-pentène-2 (IV) donne les dérivés du peroxyde (V), et non ceux des peroxydes (VI) ou (VII) :

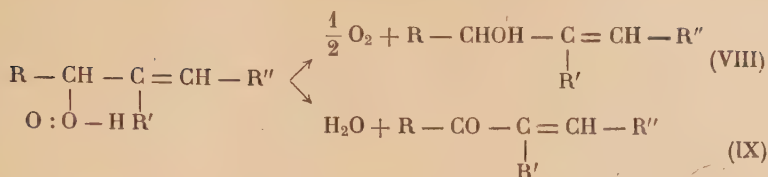


Toutefois pour un carbure non disubstitué comme l'hexène-2 ou l'octène-2, la formation du peroxyde est plus difficile⁽¹⁾ que pour les carbures disubstitués. Pour un carbure éthylénique en bout de chaîne comme l'hexène 1, et dans des conditions analogues, il n'y a pratiquement aucune oxydation.

La présence de deux — CH₃ dans le méthyl-2-pentène-2 explique ainsi que les rendements soient plus faibles que pour son isomère le méthyl-3-pentène-2.

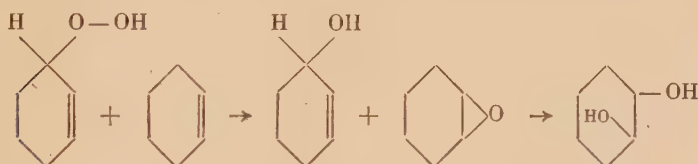
Partant de ce peroxyde P₁ on peut obtenir deux produits de décomposition : l'alcool et la cétone α-éthyléniques :

⁽¹⁾ Nota. — Pour les rendements obtenus se reporter aux tableaux donnés à la fin de chaque monographie dans l'étude expérimentale ; la première colonne donne les rendements de l'oxydation et la seconde les rendements en produit oxydé à partir du carbure effectivement entré en réaction.



Le plus souvent on obtient un mélange de ces deux corps, et en général c'est la cétone qui domine, mais ceci n'est pas absolu.

L'oxygène libéré dans la première de ces réactions peut l'être, soit sous forme moléculaire O_2 , soit sous forme atomique et servir alors à oxyder une autre molécule. Ainsi on sait qu'un peroxyde chauffé explose par libération brusque de l'oxygène supplémentaire, et d'autre part Hock, après avoir préparé des peroxydes purs, les réduit en alcools par action du sulfite de soude, le sulfite étant vraisemblablement oxydé en sulfate par cet oxygène supplémentaire du peroxyde. Dans l'autoxydation cet atome d'oxygène peut se fixer par exemple sur le carbure pour donner l'époxy, ainsi que le suppose Criegee (37) qui écrit pour le cyclohexène :



Le deuxième mode de décomposition (en cétone) explique que dans toutes les oxydations on trouve de l'eau : globalement elle provient de la transformation d'un CH_2 en CO .

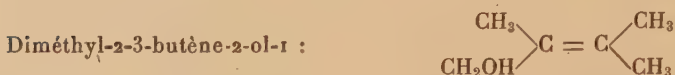
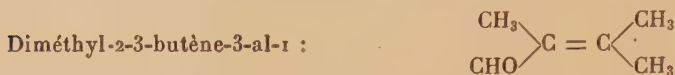
Dans l'oxydation catalysée par les phtalocyanines nous avons vu que l'on pouvait expliquer la formation des produits d'oxydation par action d'un « moloxyde » sur une molécule de carbure, mais que les produits sont les mêmes que ceux qui résultent de la décomposition du peroxyde. Le même mécanisme peut être envisagé dans l'autoxydation où comme l'a montré M. G. Dupont (51) il y a en général autocatalyse et formation transitoire de « moloxydes » analogues aux précédents.

On voit ainsi qu'à partir du peroxyde P_1 deux mécanismes différents (perte d'oxygène ou perte d'eau) conduisent à deux corps différents. Ceci explique le résultat obtenu en oxydant en solution acétique : si l'alcool (VIII) était le premier terme de l'oxydation, et si cet alcool était postérieurement oxydé en cétone (IX), en opérant en solution acétique, l'alcool serait transformé en acétate et ne pourrait plus être oxydé en cétone. Or l'expérience montre que, même dans ce cas, on obtient la cétone. *L'alcool n'est donc pas l'intermédiaire entre le carbure et la cétone.*

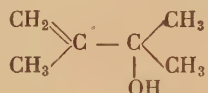
Les expériences ayant été faites avec des corps à cycle en C_6 (cyclohexène, éthylcyclohexène, limonène), une anomalie apparaît : il y a en

autre raccourcissement du cycle et apparition de corps à cycle en C_6 , nous en verrons une explication plus loin.

Un cas particulier est celui du diméthyl-2-3-butène-2, ou tétraméthyléthylène : le peroxyde P_1 devrait donner les deux corps suivants :



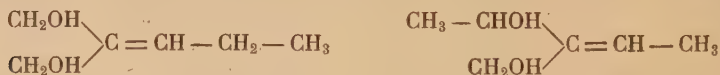
Or, en fait, on trouve seulement des traces de l'aldéhyde et pas du tout de l'alcool primaire, mais en revanche il y a une quantité notable de l'alcool tertiaire isomère, le diméthyl-2-3-butène-1-ol-3 :



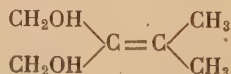
Une première hypothèse consiste à dire qu'ici l'alcool primaire a subi totalement la transposition allyl-propénylique ; c'est un cas assez rare de cette transposition dans le sens primaire $\rightarrow$ tertiaire. L'un des autres cas connus est la transformation du géraniol en linalol possible dans certaines conditions, la transformation inverse étant beaucoup plus facile.

Une seconde hypothèse est celle qui fait dériver cet alcool tertiaire de la pinacone (que l'on obtient par le type d'oxydation P_2 , nous le verrons) par déshydratation sur une seule fonction alcool sans isomérisation, ce qui jusqu'ici n'était pas connu, la déshydratation de la pinacone conduisant soit au diméthylbutadiène soit à la pinacoline.

Outre ces deux produits d'oxydation contenant chacun un oxygène, on trouve aussi dans certains cas et en quantités plus faibles un produit ayant deux atomes d'oxygène : un *glycol $\alpha\alpha$ -éthylénique*, par exemple :

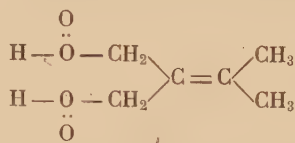


Une première hypothèse consiste à supposer que l'alcool formé dans un premier stade donne un peroxyde de type P_1 qui se décompose en donnant une deuxième fonction alcool. On devrait alors s'attendre à trouver de la même façon un alcool-cétone et une dicétone éthyléniques, ce qui n'a pas été mis en évidence, mais de tels corps à double liaison conjuguée du CO doivent se polymériser très vite. Un autre fait, positif celui-là, incite à formuler une autre hypothèse : dans l'oxydation du tétraméthyléthylène le glycol unique que l'on obtient est :



Ce glycol ne peut pas provenir de l'oxydation de l'alcool tertiaire déjà

vu. On peut donc supposer qu'à côté du peroxyde P_1 se fait un diperoxyde P'_1 de la forme :

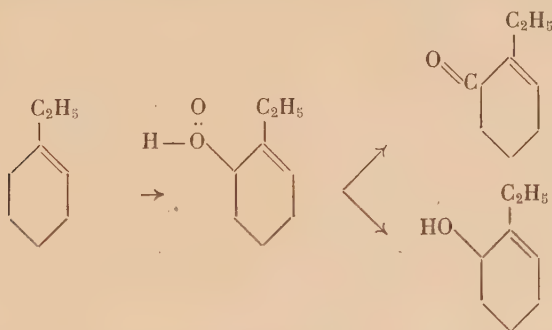


et que ce diperoxyde se décompose à peu près uniquement en glycol puisque je n'ai pas pu mettre en évidence des autres produits de décomposition possibles (dialdéhyde et aldéhyde-alcool).

Cette seconde hypothèse est nécessaire dans le cas du tétraméthyléthylène; dans les autres cas on ne peut pas préciser si le glycol se fait par l'un ou l'autre des processus, ou par les deux à la fois.

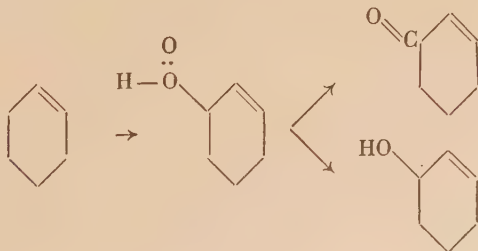
CAS OU LA DOUBLE LIAISON EST DANS UN CYCLE. — Il est intéressant de voir quelles sont les règles d'oxydation pour les carbures éthyliques cycliques, car beaucoup de corps naturels rentrent dans cette catégorie (les terpènes par exemple).

Dans le cas des cycles en C_6 à double liaison intracyclique, le carbone en α attaqué est toujours un carbone cyclique, c'est encore la même règle que pour l'oxydation par SeO_2 . Ainsi on a pour le Δ^1 -éthylcyclohexène :



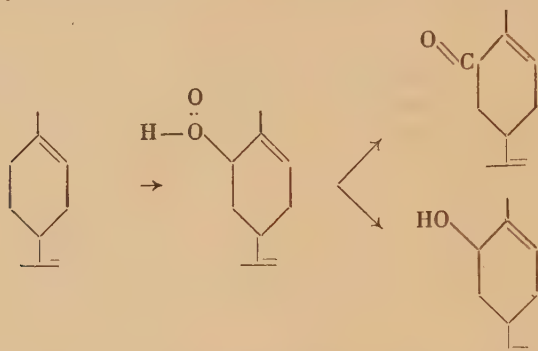
L'attaque se fait encore du côté où la double liaison est disubstituée.

Le cyclohexène donne de façon analogue du cyclohexénol et de la cyclohexénone :

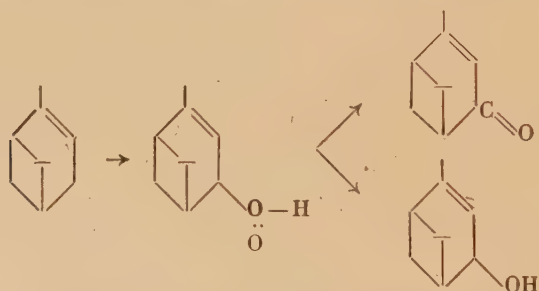


Notons que Cook (46) avec la phthalocyanine de fer ne trouve que du cyclohexénol et ne mentionne pas la cyclohexénone, alors que je trouve trois fois plus de cétone que d'alcool. Par contre dans le cas du méthylcyclohexène ce même auteur indique la présence simultanée de l'alcool et de la cétone.

Dans le cas d'un corps ayant une double liaison endocyclique et une exocyclique, c'est la double liaison endocyclique qui, seule, paraît sensible au phénomène de l'autoxydation. Ainsi le limonène conduit au carvéol et à la carvone :

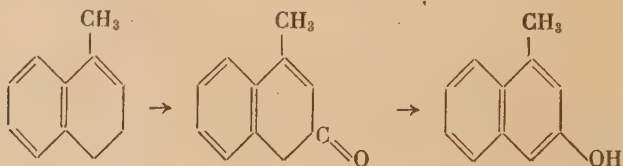


Le cas de l' α -pinène est un peu spécial : l'attaque a lieu dans le cycle, mais sur le CH_2 , c'est-à-dire du côté où la double liaison est monosubstituée. On obtient en effet du verbénol et de la verbénone :



Ici donc l'autoxydation donne un résultat différent de celui que l'on obtient dans l'oxydation par SeO_2 qui conduit au myrténol et au myrténal.

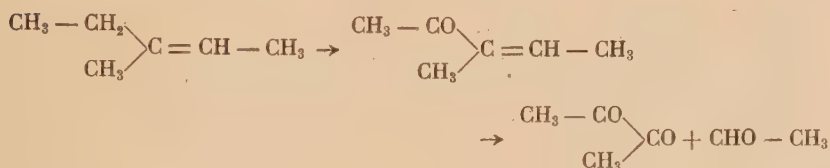
De même le méthyl-1-dihydro-3-4-naphtalène s'oxyde en cétone (s'isomérisant en phénol) dans le cycle sur un CH_2 du côté où la double liaison est monosubstituée, puisque l'oxydation ne peut pas avoir lieu de l'autre côté dans le cycle :



AUTRES PRODUITS DÉRIVÉS DU PEROXYDE P_1 . — En plus de ces produits on trouve quelquefois d'autres corps dans ces oxydations :

Ainsi on peut observer le carbure dienique provenant de la déshydratation de l'alcool α -éthylénique : avec le cyclohexène on obtient le cyclohexadiène (et des traces de benzène), avec le pinène, le verbénène.

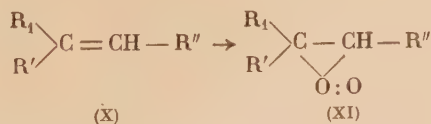
Dans certains cas on peut encore obtenir des produits résultant de l'oxydation des produits « primaires », alcool (VIII) et cétone (IX). Ainsi dans l'oxydation du méthyl-3-pentène-2 on trouve du diacétyle et de l'acétaldéhyde, ce qui s'explique par le mécanisme suivant (peut-être par l'intermédiaire d'un peroxyde type P_2) :



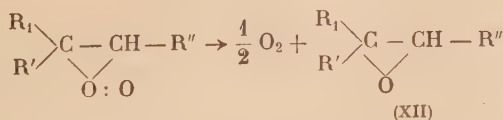
Notons que dans les expériences de Hock de préparation de peroxydes par action de l'U.-V. la forme dominante, sinon unique, du peroxyde est cette forme P_1 qu'il représente par la formule (II'), et non par la formule peroxydique (II) que j'ai adoptée.

b) OXYDATION SUIVANT LE TYPE PEROXYDE P_2

Le peroxyde P_2 d'un carbure (X) aura pour formule (XI) ; $R_1 = R - \text{CH}_2$ avec la notation générale précédente du carbure (I) :



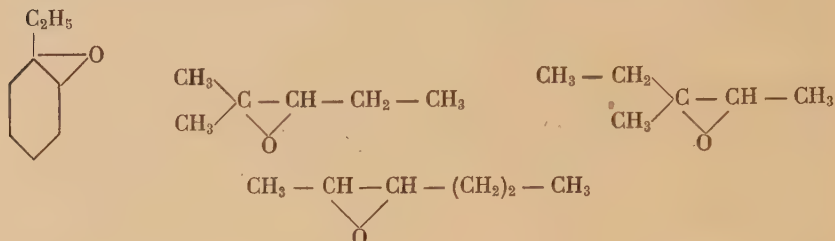
Le principal produit de décomposition d'un tel peroxyde sera l'époxy (XII) :



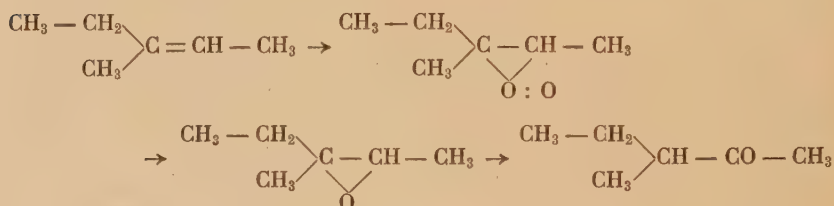
Notons comme pour P_1 que l'oxygène ainsi libéré ne l'est peut-être pas sous forme moléculaire ; il peut aussi bien servir sous forme atomique à oxyder directement une autre molécule (sulfité, carbure).

Ainsi on trouve l'époxy semblant venir de la fixation d'un oxygène sur

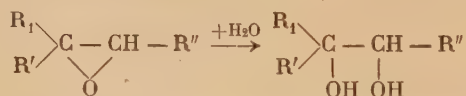
la double liaison, aussi bien en série aliphatique qu'en série cyclique. J'ai trouvé entre autres les époxy suivants peu ou pas connus :



Dans un certain nombre de cas on peut mettre en évidence la *cétone* qui résulte de l'isomérisation de l'époxy (XII), isomérisation dont les règles sont bien connues depuis les travaux de Tiffeneau et son école. Ainsi on a par exemple :

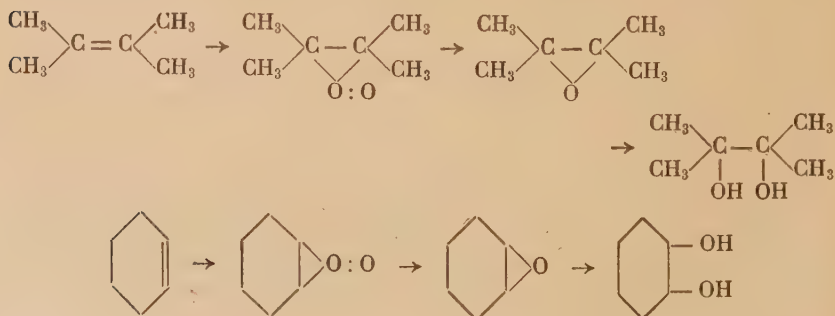


On peut aussi trouver le *glycol* dérivé de cet époxy par hydratation :

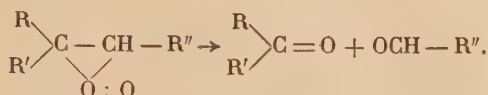


Ce glycol est le même que celui qui résulte de la fixation de deux OH sur la double liaison.

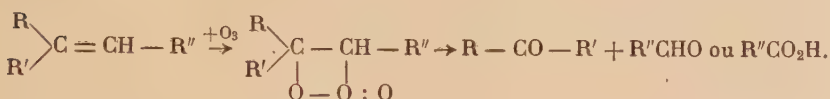
J'ai ainsi trouvé en série aliphatique la pinacone à partir du tétraméthyléthylène, en série cyclique le cyclohexanediol cis à partir du cyclohexène (et non le cyclohexane diol trans que l'on obtient habituellement par hydratation de l'époxy) :



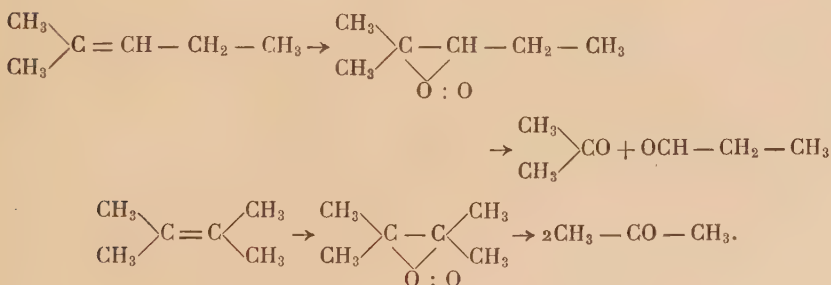
Outre l'évolution vers la structure époxy, le peroxyde P_2 peut subir une deuxième évolution : il peut *se couper en deux molécules* au niveau de ce qui était la double liaison :



Ceci est voisin du résultat obtenu par l'action de l'ozone qu'on peut écrire :

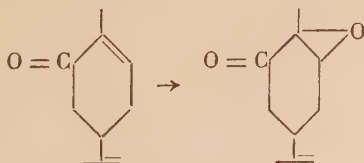


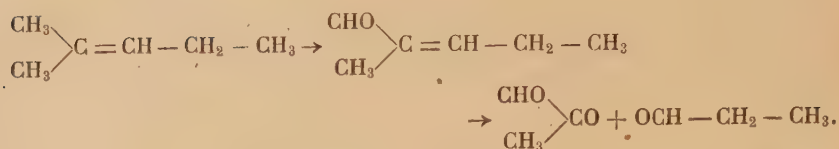
On obtient donc dans ce cas deux produits cétoniques à nombre d'atomes de carbone plus petit que celui du carbure de départ. En voici deux exemples :



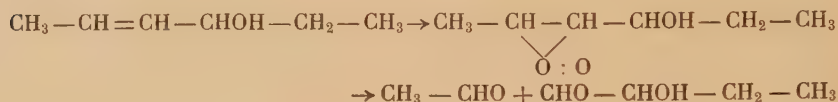
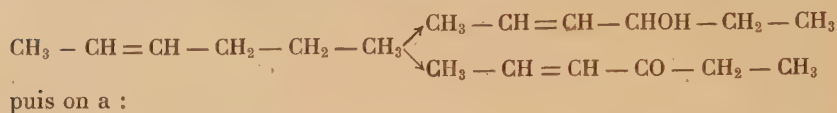
Nous avons aussi vu que l'alcool ou la cétone α -éthyléniques formés par décomposition d'un peroxyde type P_1 peuvent à leur tour s'oxyder, donner un peroxyde type P_2 qui va évoluer en époxy ⁽¹⁾ ou en produits de coupure : dans les cas étudiés je n'ai pas mis en évidence de tels époxy-alcool ou époxy-cétone, — mais j'ai trouvé les produits de coupure ainsi prévus. Le cas du méthyl-3-pentène-2 a été signalé plus haut ; le résultat est analogue avec le méthyl-2-pentène-2 :

⁽¹⁾ Treibs a trouvé de tels corps dans l'oxydation par l'oxygène ou l'eau oxygénée en milieu alcalin de cétones α -éthyléniques. Ainsi à partir de la carvone (60) il obtient :





C'est par un mécanisme analogue que l'on peut expliquer la production en quantité notable d'aldéhyde crotonique dans l'oxydation de l'hexène-2 :

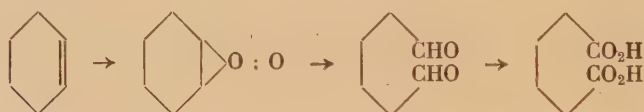


et dans les conditions de l'expérience ce corps perd une molécule d'eau pour donner l'aldéhyde crotonique :

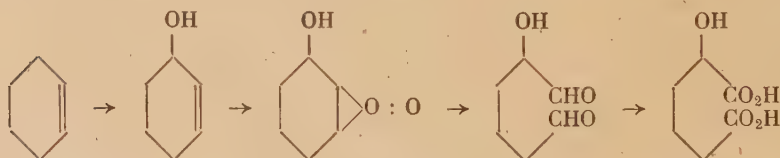


L'évolution la plus nette dans ces cas de deux peroxydes successifs est donc : carbure $\rightarrow$ peroxyde $P_1 \rightarrow$ cétone α -éthylénique $\rightarrow$ cétone-peroxyde $P_2 \rightarrow$ produits de coupure.

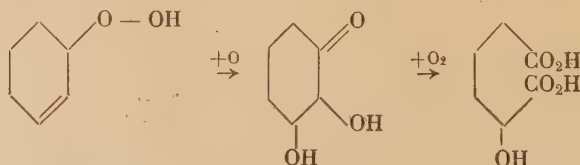
Si nous considérons le cas des carbures cycliques comme le cyclohexène, ces produits de coupure nous donnent une seule molécule et non deux :



C'est ce que Hock (14) a trouvé dans les produits de décomposition du peroxyde en milieu acide. L'acide α -oxy-adipique qu'il a aussi caractérisé doit se faire selon le mécanisme suivant :



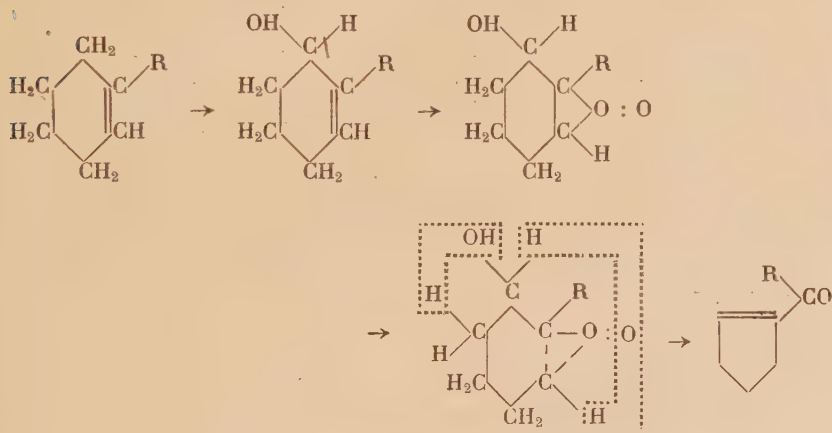
Ce mécanisme paraît plus logique que celui proposé par Hock car il n'a, semble-t-il, pas isolé la cétone-glycol intermédiaire :



Notons que dans la décomposition du peroxyde en milieu neutre catalysée par la phthalocyanine, il ne semble pas se former d'acide adipique.

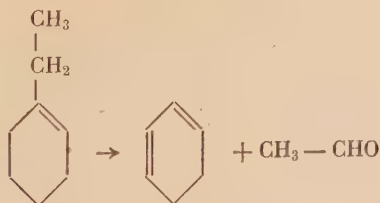
Tous ces produits dont nous venons d'expliquer la formation par décomposition du peroxyde P_2 peuvent encore comme précédemment prendre naissance par action du peroxyde ou des « moloxydes » sur la double liaison d'une autre molécule de carbure. La réaction est alors analogue à celle que fournirait l'acide perbenzoïque ou le peroxyde de benzoyle sur ce même carbure.

Revenons au cas de l'oxydation du cyclohexène en solution acétique fournissant de l'aldéhyde cyclopenténylformique, — ou de l'éthylcyclohexène fournissant de l'éthylcyclopenténylcétone. On peut admettre que le premier stade est l'alcool α -éthylénique, lequel dans les conditions de l'expérience donne un peroxyde type P_2 . Celui-ci se coupe, et dans le réarrangement qui suit (départ de $2H_2O$) apparaît le cycle en C_5 :



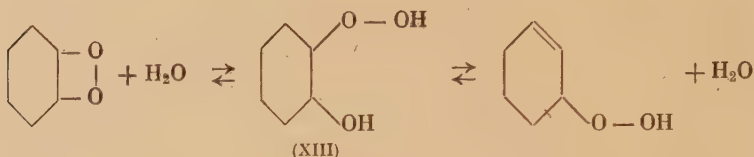
($R=H$: cyclohexène ; $R=C_2H_5$: éthylcyclohexène).

Dans le cas de l'éthylcyclohexène j'ai observé un autre phénomène de coupure dont le mécanisme est certainement plus compliqué, il y a formation de cyclohexadiène et d'acétaldéhyde en quantités à peu près équivalentes, d'ailleurs très faibles (2 o/o) :



c) RELATIONS ENTRE LES TYPES D'OXYDATION P_1 ET P_2

D'après ces résultats il semble que les deux types d'oxydation P_1 et P_2 se forment simultanément dans l'autoxydation des carbures éthyléniques en présence de phtalocyanines. Etudiant le cas du cyclohexène sans catalyseur Criegee (37) cite les équilibres suivants proposés par Hock, mais ne les admet pas :



C'est d'ailleurs à partir du troisième peroxyde (XIII) que Hock explique la formation du cyclohexanediol. Par contre, nous avons vu que Criegee, lui, admet dans ce cas l'hydratation de l'époxy.

L'hypothèse faite par Criegee de l'action du peroxyde P_1 sur le carbure pour donner l'époxy et l'alcool éthylénique que nous avons déjà rapportée (cf. p. 21) impose que nous trouvions dans les produits de décomposition du peroxyde une proportion d'alcool α -éthylénique au moins égale à celle de l'époxy (et de ses produits d'hydratation et de coupure). Or, si ceci est vrai pour le cyclohexène, ce ne l'est plus dans la plupart des autres cas que j'ai étudiés. Donc l'hypothèse faite par Criegee et suivant laquelle il n'y a que le peroxyde P_1 n'est pas générale. Il faut par suite admettre que *le peroxyde P_2 existe aussi et ne se forme pas aux dépens du peroxyde P_1 dans le cas de l'oxydation catalysée par les phtalocyanines.*

Mais je ne crois pas qu'avec les résultats que nous possédons actuellement, on puisse affirmer l'existence aussi bien que la non-existence d'équilibres entre ces peroxydes, corps particulièrement instables, tels que l'a écrit Hock.

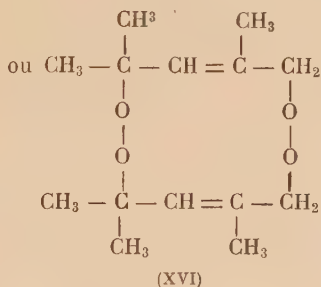
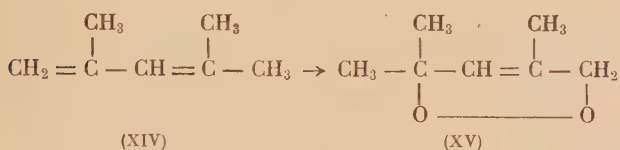
D'autre part la présence du troisième peroxyde (XIII) paraît problématique car on ne trouve pas dans tous les cas le glycol saturé résultant de sa décomposition, et d'autre part sa présence n'est pas nécessaire pour expliquer la formation de ce glycol saturé.

PRODUITS DE POLYMERISATION ET DE CONDENSATION. — En plus des divers produits que nous venons de signaler et qui possèdent le même nombre d'atomes de carbone que le carbure initial (ou un nombre inférieur pour les produits de coupure), les réactions d'autoxydation donnent toujours des produits de polymérisation et de condensation. Ainsi sans catalyseur on en obtient jusqu'à 80 o/o dans l'autoxydation du pinène.

En présence de phtalocyanines j'ai en général trouvé des dimères distillables et un résidu visqueux ou solide, brunâtre, et duquel il est impossi-

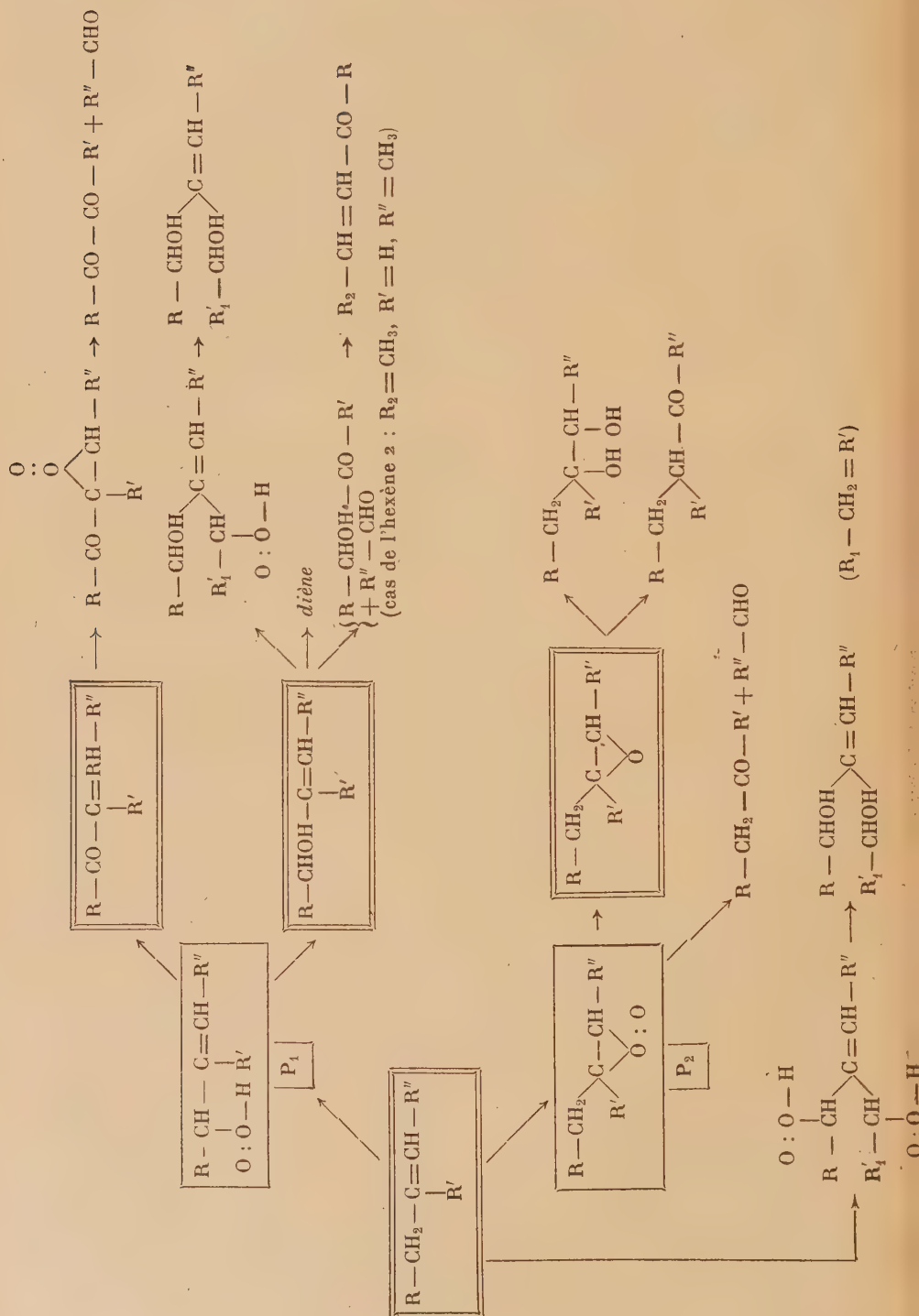
ble d'extraire un composé défini. La proportion de tels corps est variable suivant les cas. En général, plus la température d'oxydation est élevée, plus il y a de polymères. Dans la plupart des cas que j'ai étudiés le pourcentage de ces polymères varie entre 5 et 10 o/o, pourcentage beaucoup plus faible que sans catalyseur.

La structure de tels polymères n'est pas connue. Tout ce que l'on peut dire, c'est que ceux-ci résultent aussi bien de la condensation du carbure de départ que de celle des produits éthyléniques d'oxydation. Et même dans bien des cas le peroxyde peut *directement* se décomposer en donnant ces polymères; ainsi Jacquemain (24), étudiant l'autoxydation d'un diène, le 2-4-diméthylpentadiène-1-3 (XIV), trouve un peroxyde auquel il donne l'une des formules (XV) ou (XVI) et qui, par chauffage prolongé à 80°, se décompose en un carbure dimère C₁₄H₂₄ de constitution non établie :



CONCLUSION. — Les produits que l'on peut caractériser dans l'autoxydation des carbures éthyléniques ou dans leur oxydation par l'oxygène catalysée par les phtalocyanines peuvent s'expliquer par deux types d'oxydation résumés en admettant la formation transitoire de deux peroxydes P₁ et P₂. Dans le cas des carbures aliphatiques ces deux types d'oxydation ont lieu en proportions à peu près équivalentes; par contre en série cyclique le type P₁ est nettement plus abondant que le type P₂.

Le schéma suivant résume les résultats précédents :



CHAPITRE IV

CARBURES ALIPHATIQUES

L'étude de l'oxydation catalysée par les phtalocyanines a porté sur des carbures éthyléniques simples (en C_6 surtout) dont la double liaison est diversement placée dans la molécule :

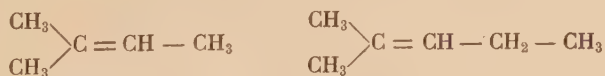
1° DOUBLE LIAISON DONT AUCUN DES ATOMES DE CARBONE N'EST DISUBSTITUÉ.

— a) *double liaison en bout de chaîne* : c'est le cas de l'hexène-1 : $CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$. Ce carbure ne s'oxyde pratiquement pas dans les conditions dans lesquelles les autres s'oxydent.

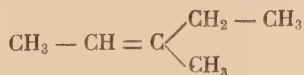
b) *double liaison non en bout de chaîne* : c'est le cas de l'hexène-2 : $CH_3 - CH = CH - CH_2 - CH_2 - CH_3$. Le pentène-2, vu son point d'ébullition plus bas, a dû être oxydé à température plus basse (30° au lieu de 60°), ce qui explique que son oxydation soit pratiquement nulle.

2° DOUBLE LIAISON DONT L'UN DES ATOMES DE CARBONE EST DISUBSTITUÉ. —

a) *les deux substituants sont des groupements $\rightarrow CH_3$* : cas du méthyl-2-butène-2 ou triméthyléthylène et du méthyl-2-pentène-2 :

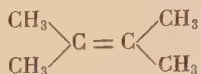


b) *les deux substituants sont différents* : cas du méthyl-3-pentène-2 :

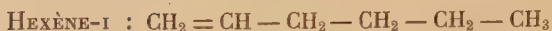


3° DOUBLE LIAISON DONT LES DEUX ATOMES DE CARBONE SONT DISUBSTITUÉS.

— Cas du diméthyl-2-3-butène-2 ou tétraméthyléthylène :



PARTIE EXPÉRIMENTALE



La déshydratation directe de l'hexanol-1 conduisant à un mélange d'hexènes par suite d'isomérisations, l'hexène-1 a été préparé par le procédé suivant : préparation de l'acétate de l'hexanol-1 par action du chlorure d'acétyle sur l'hexanol en présence de magnésium et au sein de l'éther anhydre suivant la technique de Spassow (61) (rendement 78 o/o), puis pyrolyse très lente de cet acétate à 525° (62). On obtient ainsi de l'hexène-1 rigoureusement pur ($E = 63^{\circ}\text{--}63^{\circ}5$), exempt d'hexène-2, ainsi que le montre le spectre Raman, et ceci avec un rendement de 50 o/o à partir de l'alcool.

Pour une oxydation durant 335 heures à 52° avec 5/1 000 de catalyseur, on retrouve plus de 98 o/o du carbure non oxydé, n'ayant subi aucune isomérisation. La trop faible quantité de produits oxydés n'a pas permis de les identifier.

J'ai déjà signalé que, à partir de l'hexène-1, Hock (23) a pu obtenir 2 o/o d'un peroxyde qu'il a ensuite réduit en hexène-1-ol-3, sans d'ailleurs donner la preuve de la structure de l'alcool éthylénique formé. Il y aurait donc dans ce cas formation du peroxyde P_1 .



Ce carbure est préparé par déshydratation par l'acide phosphorique de l'hexanol-2 obtenu par action de l'acétaldéhyde sur le bromure de *n*.butylmagnésium. Le spectre Raman montre que l'on obtient ainsi un mélange cis + trans en proportions à peu près équivalentes (un peu plus de trans), et qu'il n'y a pas d'hexène-1.

Pour une oxydation durant 320 heures à 60° avec 5/1 000 de phtalocyanine de nickel, on obtient les résultats suivants :

L'eau de barbotage du laveur L contient de l'acétaldéhyde.

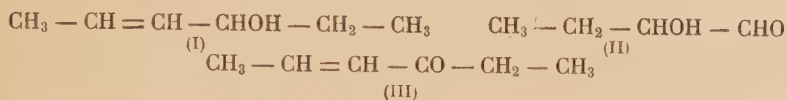
Par distillation fractionnée du produit brut de l'oxydation on peut mettre en évidence les produits suivants, outre du carbure non oxydé :

1° en tête un mélange de carbure et d'acétaldéhyde caractérisée par son action sur le réactif de Schiff, son spectre Raman et sa 2-4-dinitrophénylhydrazone ;

2° une fraction 100°-110°, contenant un mélange d'époxy-2-3-hexane et d'aldéhyde crotonique. Le spectre Raman montre l'existence de ce mélange. L'aldéhyde crotonique est identifié par sa 2-4-dinitrophénylhydrazone ($F = 191^{\circ}$) et son oxime ($F = 119^{\circ}$) ;

3° une fraction 130°-140°, contenant un mélange d'hexène-2-ol-4 (I) et de butanol-2-al-1 (II). Le premier de ces corps a été identifié par son

p.nitrobenzoate et le second par son action sur la liqueur de Fehling et sa *p*.nitrophénylosazone :



4° une fraction 140°-144°, contenant de l'hexène-2-one-4 (III) dont la 2-4-dinitrophénylhydrazone fond à 164°. La littérature (63) indique 164°-165°.

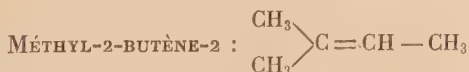
Il y a en outre quelques fractions intermédiaires faibles non identifiées.

Le bilan a été approximativement le suivant :

		o/o de carbure oxydé	
Hexène-2 non oxydé .	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	52	—
Hexène-2-one-4. . .	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	3	6
Hexène-2-ol-4 . . .	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	4	8
Epoxy-2-3-hexane . .	$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ $\diagup$ O $\diagdown$	3	6
Acétaldéhyde . . .	CH_3-CHO	6	12
Butanol-2-al-1 . . .	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CHO}$	3	6
Aldéhyde crotonique .	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$	8	17
Eau	H_2O	2	4
Dimères 100-150/15 .		8	17
Polymères supérieurs .		11	24

Les résultats correspondent à des proportions de peroxyde de P_1 : 18 o/o ; P_2 : 6 o/o ; P_1P_2 : 35 o/o.

Remarque. — Ces chiffres de rendement, ainsi que ceux donnés dans les autres oxydations, résultent non pas en général de dosages précis, mais d'estimations faites à partir des poids des diverses fractions obtenues dans les distillations. La première colonne indique les proportions des constituants du mélange final après oxydation, tandis que la seconde indique les pourcentages des produits d'oxydation rapportés au carbure effectivement disparu dans l'oxydation.



Le méthyl-2-butène-2, ou triméthyléthylène, est préparé par déshydratation par l'acide oxalique à 10 o/o du produit de condensation de l'acétone et du bromure d'éthylmagnésium. Le spectre Raman montre que ce carbure est mélangé d'une faible quantité de son isomère, le méthyl-2-butène-1.

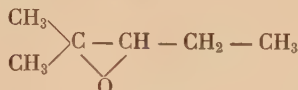
Comme ce carbure bout à 37°-38°, son oxydation durant 250 heures avec

1° en tête une fraction 45°-50°, composée d'aldéhyde propionique, caractérisé par son action sur le réactif de Schiff et sa 2-4-dinitrophénylhydrazone ;

2° des fractions intermédiaires 52°-62° ; par lavage à l'eau on en extrait de l'aldéhyde propionique et de l'acétone. Le spectre Raman de la partie insoluble dans l'eau montre que celle-ci est composée de carbure initial et d'un carbure diénique ($C = C : 1614$).

3° du carbure initial en quantité assez importante : 55 o/o ;

4° une fraction 98°-101°, composée d'époxy-2-3-méthyl-2-pentane :



$$n_D^{13} = 1,4000 ; d_4^{13} = 0,824 ; \text{RM} = 29,42 ; \text{RM}_{\text{Th}} = 29,36.$$

Spectre Raman n° 1 (1).

Ce produit a été caractérisé par ses constantes physiques, son spectre Raman et son hydratation en glycol ;

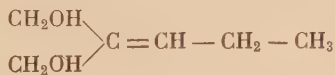
5° des fractions intermédiaires contenant de l'époxy et l'aldéhyde suivant ;

6° une fraction 130°-140°, qui est un mélange d'aldéhyde et d'alcool α -éthyléniques : méthyl-2-pentène-2-al-1 et méthyl-2-pentène-2-ol-1.

L'aldéhyde $\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ a été séparé de l'alcool par le mélange sulfite-bicarbonate de soude (68) et identifié par sa dinitrophénylhydrazone : $F = 160^\circ$ (65). Il recolore très vivement le réactif de Schiff.

En outre cette fraction (comme les précédentes) est très nettement colorée en vert-jaune et donne en faible quantité une semicarbazone fondant à 255°. Elle contient donc une très faible proportion de méthylglyoxal, provenant de la coupure de l'aldéhyde précédent. Cette fraction contient en plus un quatrième constituant : de l'acide propionique. Le dosage par la soude en présence de phtaléine montre qu'il y a environ 1 o/o d'acide ;

7° une fraction 180°-182°, constituée par le glycol éthylénique :



$$n_D^{13} = 1,4452 ; d_4^{13} = 0,948 ; \text{RM} = 32,59 ; \text{RM}_{\text{Th}} = 32,49.$$

Par ébullition à reflux avec de l'anhydride acétique on obtient la diacétine de ce glycol :

$$E = 106^\circ / 12 \text{ mm.} ; n_D^{23} = 1,4270 ; d_4^{23} = 0,986 ; \text{RM} = 51,7 ; \text{RM}_{\text{Th}} = 51,23.$$

(1) Tous les spectres Raman donnés se trouvent réunis à la fin de ce travail, p. 77.

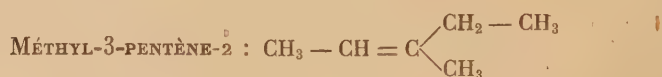
La structure de ce glycol a été établie par ozonolyse donnant de l'aldéhyde propionique et de la dioxyacétone.

Le bilan approximatif est le suivant :

Méthyl-2-pentène-2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	55 o/o	
Méthyl-2-pentène-2-al-1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CHO} \end{array} \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	6	14
Méthyl-2-pentène-2-ol-1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	5	11
Diène		3	7
Méthyl-2-pentène-2-diol-11'	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	8	18
Méthyl-2-époxy-2-3-pentane	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ O	12	27
Acétone	$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$	2	4
Méthylglyoxal	$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CHO}$	1	2
Aldéhyde propionique	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$	3	7
Acide propionique	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H}$	1	2
Eau	H_2O	2	4
Polymères		2	4

Les résultats correspondent à des proportions de peroxyde de : $\text{P}_1 = 54$ o/o ; $\text{P}_2 = 38$ o/o ; $\text{P}_1\text{P}_2 = 4$ o/o.

En effectuant l'oxydation pendant un temps plus long (560 heures à 60°) j'ai obtenu des proportions plus importantes d'acide propionique, et surtout de glycol (25 o/o).



Le carbure (E = 68°) est préparé par déshydratation par l'acide oxalique à 10 o/o de l'alcool tertiaire résultant de la condensation de la méthyléthylcétone et du bromure d'éthylmagnésium. Le spectre Raman montre que ce carbure est pratiquement exempt de son isomère possible, l'éthyl-2-butène-1.

L'oxydation a duré 200 heures à 60° avec 8/1 000 de phtalocyanine de nickel. Après plusieurs tours de distillation, on peut isoler les fractions suivantes :

1° Fraction 22°-27° : acétaldéhyde caractérisée par son odeur, son action sur le réactif de Schiff et sa semicarbazone.

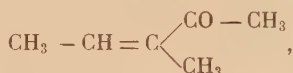
2° Du carbure non oxydé, coloré en vert-jaune, donnant une semicarbazone fondant au-dessus de 265°. Le carbure est mélangé à du diacétyle,

d'où sa couleur. Il contient en outre de très faibles quantités d'un diène, vraisemblablement $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2$ mis en évidence par un



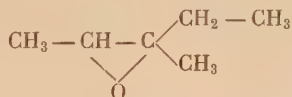
précipité avec l'anhydride maléique.

3^o Fraction 85°-90° : diacétyle. On le caractérise en en faisant la dioxime qui, avec un sel de nickel, donne un abondant précipité rouge. Le diacétyle provient d'une coupure par oxydation de la cétone :



et non d'une oxydation de la méthyléthylcétone, produit possible de coupure du carbure lui-même; en effet un essai d'oxydation de la méthyléthylcétone dans des conditions identiques à celles réalisées ici n'a pas donné traces de produit oxydé : la méthyléthylcétone est retrouvée intacte à 100 o/o sans la moindre coloration provenant de diacétyle qui colore même en très faible proportion.

4^o Fraction 100°-101° : elle est composée de méthyl-3-époxy-2-3-pentane pur :

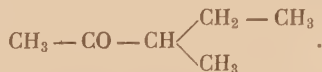


$$n_D^{16,5} = 1,4040; \quad d_4^{16} = 0,840; \quad \text{RM} = 29,11; \quad \text{RM}_{\text{Th}}^* = 29,35,$$

Spectre Raman n° 2.

La littérature (66) indique $E = 106^\circ - 108^\circ$. Cet époxy a été caractérisé par ses constantes physiques, son spectre Raman et son hydratation en glycol.

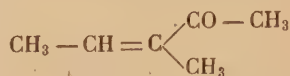
5^o Fraction 114° : elle est formée de méthyl-3-pentanone-2 :



Cette cétone résulte de l'isomérisation de l'époxy précédent et est caractérisée, outre son point d'ébullition, par sa semicarbazone : $F = 95^\circ - 96^\circ$ (67).

6^o Fraction 133°-143° : c'est un mélange d'alcool et de cétone α -éthyléniques, méthyl-3-pentène-2-ol-4 et méthyl-3-pentène-2-one-4. Les deux constituants ont été séparés par le mélange sulfite-bicarbonate de soude suivant la technique mise au point par M. Dupont pour les terpènes (68) : 30 gr. de cette fraction sont agités 4 jours avec 40 gr. de sulfite de soude et 15 gr. de bicarbonate de soude dissous dans 120 cc. d'eau. La couche surnageante (et ce que l'on peut extraire à l'éther de la couche aqueuse)

est composée de l'alcool pur. Par addition de soude à la couche inférieure on libère de sa combinaison bisulfite la méthyl-3-pentène-2-one-4 :

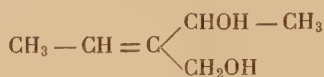


$$n_D^{16} = 1,4462; \quad d_4^{16} = 0,875; \quad \text{RM} = 29,88; \quad \text{RM}_{\text{Th}} = 29,45.$$

Semicarbazone F = 205°. La littérature indique 199° (69).

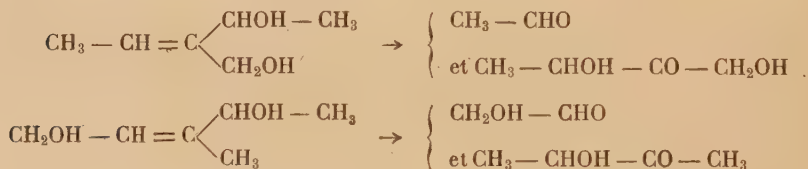
$$\text{Spectre Raman n}^\circ 3 \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{C} = \text{C} : 1\ 644 \\ \text{C} = \text{O} : 1\ 667 \end{array} \right.$$

7° Fraction 103°-107°/14 mm : elle est composée du glycol :



$$n_D^{17} = 1,4590; \quad d_4^{17} = 0,977; \quad \text{RM}_{\text{Th}} = 32,46; \quad \text{RM}_{\text{Th}} = 32,49.$$

La structure de ce glycol est établie par ozonolyse, les deux glycols que l'on pourrait obtenir donnant des produits différents :

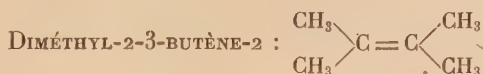


Après le tube à ozonolyse le courant d'oxygène ozonisé barbote dans un flacon laveur à eau. Cette eau donne un précipité avec la 2-4-dinitrophénylhydrazine (F = 146°) et avec le dimédon (F = 141°) : elle contient donc CH_3CHO . Après destruction de l'ozonide, on oxyde les fonctions alcool (70) par FeCl_3 , on traite par NH_3 et NH_2OH , puis par un sel de nickel. On n'observe aucune trace de précipité rouge. Il n'y avait donc pas de butanolone $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CO} - \text{CH}_3$, qui, par oxydation aurait donné du diacétyle $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CO} - \text{CH}_3$, puis le sel de Ni de la diméthylglyoxime. Par suite le glycol a bien la structure proposée puisque par ozonolyse il donne $\text{CH}_3 - \text{CHO}$ et ne donne pas $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CO} - \text{CH}_3$.

En résumé l'oxydation du méthyl-3-pentène-2 conduit aux corps suivants avec des rendements de :

Méthyl-3-pentène-2 non oxydé.	$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{C} \begin{cases} \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	25 o/o	
Méthyl-3-pentène-2-one-4 . .	$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{C} \begin{cases} \text{CO} - \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	6	8
Méthyl-3-pentène-2-ol-4 . .	$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{C} \begin{cases} \text{CHOH} - \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	12	16
Diène		< 1	< 1
Méthyl-3-pentène-2-diol-4-1' .	$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{C} \begin{cases} \text{CHOH} - \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{cases}$	8	11
Méthyl-3-époxy-2-3-pentane .	$\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{C} \begin{cases} \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$ 	12	16
Méthyl-3-pentanone-2	$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH} \begin{cases} \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	8	11
Acétaldéhyde	$\text{CH}_3 - \text{CHO}$	5	7
Diacétyl	$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CO} - \text{CH}_3$	6	8
Eau	H_2O	9	12
Polymères		8	11

Les résultats correspondent à des proportions de peroxyde de : $\text{P}_1 = 48 \text{ o/o}$; $\text{P}_2 = 27 \text{ o/o}$; $\text{P}_1\text{P}_2 = 15 \text{ o/o}$.



Le diméthyl-2-3-butène-2, ou tétraméthyléthylène, est préparé par déshydratation par l'acide oxalique à 10 o/o de l'alcool tertiaire obtenu par condensation de l'acétone et du bromure d'isopropylmagnésium. Le rendement en carbure (30 à 35 o/o à partir du bromure d'isopropyle) est nettement moins élevé que dans les préparations analogues (60 à 80 o/o) car le magnésien du bromure secondaire réagit mal sur l'acétone par suite de l'encombrement stérique et donne, outre l'alcool tertiaire attendu, l'alcool isopropylique résultant de l'hydrogénation de la fonction cétone.

Le spectre Raman du carbure ainsi obtenu montre que celui-ci ne contient qu'une très faible proportion de l'isomère possible, le diméthyl-2-3-butène-1 :

$$\text{C} = \text{C} \begin{cases} 1675; \text{intensité} : 10 \\ 1645; \text{intensité} : 0,5 \end{cases}$$

L'oxydation a duré 150 heures à 60° avec 7/1000 de phthalocyanine de nickel. En voici les résultats :

L'eau du laveur L placé à la sortie du ballon d'oxydation augmente de poids, par distillation elle donne une tête passant à 55°-60° composée

d'acétone caractérisée par sa semicarbazone et sa 2-4-dinitrophénylhydrazone.

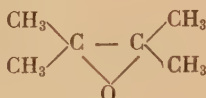
Au premier tour de distillation les fractions de tête contiennent de l'eau, et celle-ci a entraîné un produit qui cristallise et qui s'est révélé être de l'hydrate de pinacone. Celui-ci résulte de l'hydratation de l'époxy. De façon analogue la fraction 155°-165° cristallise : c'est de la pinacone anhydre.

Après plusieurs tours de distillation des fractions liquides, on obtient :

1° Fraction 45°-52° : mélange d'acétone et des 2-3-diméthyl-butènes-1 et 2 en parties à peu près égales ; résultat normal car l'éthylénique en bout de chaîne bouillant plus bas (56°-59° au lieu de 71°) les têtes sont plus riches en ce carbure que ne l'était le carbure à oxyder.

2° Fraction 70°-74° : carbure de départ non oxydé.

3° Fraction 90°-93° : elle est composée de diméthyl-2-3-époxy-2-3-butane, ou oxyde de tétraméthyléthylène pur :



$$n_D^{18} = 1,3970; \quad d_4^{18} = 0,815; \quad \text{RM} = 29,5; \quad \text{RM}_{\text{Th}} = 29,36$$

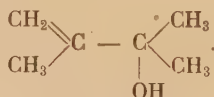
Spectre Raman n° 4.

La littérature indique E = 90°2-91°4 (71).

Par addition de 3 cc. d'eau et de 1 goutte de SO_4H_2 à 1 cc. de cet époxy, on observe un violent échauffement, les deux couches se fondent en une et très rapidement précipitent des cristaux d'hydrate de pinacone. Ce qui prouve la structure de ce corps.

4° Des fractions intermédiaires qui, par leur spectre Raman, se sont révélées composées d'un mélange d'époxy et de l'alcool suivant.

5° Fraction 117°-119° : c'est du diméthyl-2-3-butène-1-ol-3 pur :



$$n_D^{15} = 1,4299; \quad d_4^{15} = 0,845; \quad \text{RM} = 30,55; \quad \text{RM}_{\text{Th}} = 30,97.$$

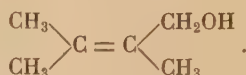
Corps à odeur nettement camphrée.

La structure de cet alcool tertiaire, éthylénique en bout de chaîne, est établie par les faits suivants :

α) Point d'ébullition : 117°-119°. La littérature indique 118° (72).

β) Spectre Raman : n° 5; $\text{C}=\text{C}$: 1644, fréquence caractéristique d'une double liaison en bout de chaîne.

γ) L'oxydation chromique ne conduit pas à un aldéhyde comme le ferait l'alcool primaire isomère :



δ) L'acétate de cet alcool obtenu par ébullition à reflux avec de l'anhydride acétique bout à 140°-142°. La littérature indique 140°-145° (72).

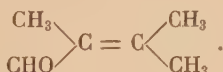
Spectre Raman n° 6 $\left\{ \begin{array}{l} \text{C} = \text{C} : 1641 \text{ (double liaison en bout de chaîne)} \\ \text{C} = \text{O} : 1729. \end{array} \right.$

ε) L'hydrogénation, impossible par le Ni Raney par suite de l'encombrement stérique, mais possible par le Pt d'Adams, conduit à un alcool saturé passant intégralement entre 118° et 122°. Or la littérature donne :

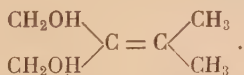


La considération des points d'ébullition montre bien que l'on est en présence de l'alcool tertiaire.

6° Les fractions intermédiaires suivantes, très peu importantes, fournissent à la longue une semicarbazone fondant à 270°, ce qui l'identifie (73) avec la semicarbazone de :

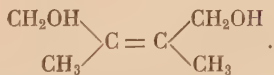
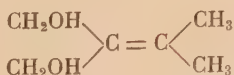


7° Fraction 164°-166°. Elle est composée du glycol :



$$n_D^{21} = 1,4460; \quad d_4^{21} = 0,940; \quad \text{RM} = 32,9; \quad \text{RM}_{\text{Th}} = 32,49.$$

La fixation de deux atomes d'oxygène sur le diméthylbutène peut, *a priori*, conduire à deux glycols, suivant que ces deux atomes se fixent du même côté ou de part et d'autre de la double liaison; ceux-ci auraient pour formule :



En coupant ces glycols par l'ozone on obtiendra des produits différents :

Or l'oxydation du glycol obtenu dans l'oxydation a donné, par destruction de l'ozonide par l'eau, un produit cristallisé identifié, comme dioxycétone $\text{CH}_2\text{OH} - \text{CO} - \text{CH}_2\text{OH}$ (oxime : F = 85°). D'autre part l'eau dans laquelle barbote le courant d'oxygène ozonisé contient de l'acétone (caractérisée par sa 2-4-dinitro-phénylhydrazone). Donc le glycol obtenu a bien la structure indiquée.

Dans l'oxydation de ce carbure les rendements ont été les suivants :

Diméthyl-2-3-butène-2 non oxydé.	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	30	0/0
Diméthyl-2-3-butène-1-ol-3. . .	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	20	29
Diméthyl-2-3-butène-2-al-1. . .	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{CHO} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	traces	traces
Diméthyl-2-3-butène-2-diol-1-1' .	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	8	11
Diméthyl-2-3-époxy-2-3-butane .	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} - \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{O} \end{array}$	20	29
Diméthyl-2-3-butane-diol-2-3 (pinacone).	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} - \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	13	18
Acétone	$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$	3	4
Eau.	H_2O	2	3
Polymères.		4	6

CHAPITRE V

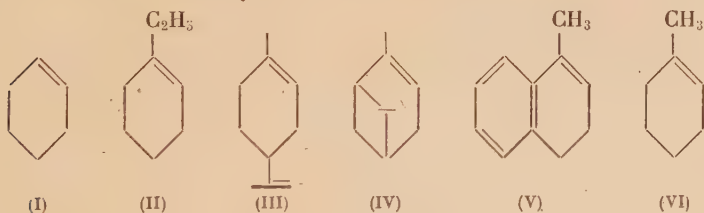
CARBURES CYCLIQUES

Dans la série des carbures cycliques à double liaison endocyclique, les expériences ont porté sur :

1° le cyclohexène (I), carbure ayant une double liaison dont aucun des atomes de carbone n'est disubstitué.

2° le Δ^1 -éthylcyclohexène (II), carbure ayant une double liaison dont l'un des atomes de carbone est disubstitué par deux CH_2 , l'un dans le noyau, l'autre dans la chaîne latérale. L'attaque se fait sur le CH_2 nucléaire.

Le méthylcyclohexène (VI) dont l'autoxydation a été étudiée par R. Dupont (18), et l'oxydation catalysée par la phtalocyanine de fer par Cook (47) s'oxyde aussi dans le noyau, — ce qui est normal pour deux raisons : un CH_2 est plus facile à oxyder qu'un CH_3 , et à degré de substitution égal l'attaque a lieu dans le noyau.



3° le limonène (III), carbure ayant deux doubles liaisons, l'une endo, l'autre exocyclique. Seule la double liaison endocyclique est touchée par l'oxydation, le carbone oxydé étant dans le cycle. Le CH_3 extérieur n'est pas touché ;

4° l' α -pinène (IV), carbure dont la double liaison possède un atome de carbone disubstitué par un $-\text{CH}_3$ et un $-\text{CH}$. L'attaque, dans ce cas, a lieu dans le cycle, mais sur le CH_2 situé du côté où la double liaison n'est pas disubstituée. Nous avons déjà signalé ce résultat précédemment ;

5° le méthyl-1-dihydro-3-4-naphtalène (V), carbure dont la double liaison peut être considérée comme située dans un cycle et en α d'un noyau

benzénique. L'attaque a lieu ici dans le cycle, sur un CH_2 , c'est-à-dire du côté où la double liaison est monosubstituée : elle ne peut pas en effet avoir lieu dans le cycle de l'autre côté, et comme pour le pinène le CH_3 exocyclique n'est pas touché.

Remarquons que dans cette série des composés cycliques les durées d'oxydation sont beaucoup plus faibles que pour les composés aliphatiques (60 heures au lieu de 300, par exemple). Ceci montre que de tels carbures sont plus facilement oxydables que les précédents. Et même l' α -pinène a pu être oxydé notablement à 100° après 9 heures seulement ; — ceci concorde avec le fait que le pinène s'oxyde lentement à l'air à froid (donnant en particulier l'hydrate de pinol dans la phase vapeur et le verbénol dans la phase liquide) et que l'on est obligé d'y ajouter de l'hydroquinone pour le conserver, alors que la plupart des autres carbures étudiés ne s'altèrent pas du tout sans catalyseur à froid.

En outre des oxydations en milieu acétique ont été étudiées pour le cyclohexène, l'éthylcyclohexène et le limonène.

PARTIE EXPÉRIMENTALE



Le cyclohexène est préparé par déshydratation du cyclohexanol commercial par l'acide sulfurique (74) suivie d'une rectification soignée.

L'oxydation a duré 60 heures à 65° en présence de 4/1 000 de phtalocyanine de nickel ; le rendement appréciable de l'oxydation montre que le cyclohexène est un corps assez facilement oxydable.

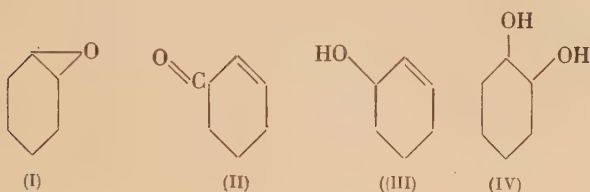
L'oxydation terminée, après plusieurs tours de distillation, les fractions principales sont les suivantes :

1° Fraction 80°-83° : $n_D^{13} = 1,4450$; c'est du cyclohexène pur.

2° Fraction 83°-86° : $n_D^{15} = 1,4710$. Le spectre Raman montre que cette fraction contient principalement du Δ^{1-3} -cyclohexadiène (raie 1 576, intensité 15) mélangé à un peu de cyclohexène (raie 1 653, intensité 3) et à des traces de benzène (raie 1 584, intensité 1). La valeur élevée de l'indice de réfraction indique aussi la présence du diène. En outre, par action de l'anhydride maléique sur cette fraction on obtient un dérivé fondant, après recristallisation dans l'éther de pétrole, à 146°-147°. Diels (75) indique 147° pour ce corps. Ce diène provient de la déshydratation du cyclohexénol.

3° Fraction 130°-131° : le spectre Raman (n° 7) et les constantes physiques montrent que cette fraction est composée d'époxycyclohexane (I) :

$$n_D^{15} = 1,4670; \quad d_4^{15} = 1,015; \quad RM = 26,7; \quad RM_{Th} = 27,20.$$



4° Fraction 165°-170° : cette fraction, fraction principale de l'oxydation, est un mélange de Δ^1 -cyclohexénone-3 (II) et de Δ^1 -cyclohexénol-3 (III). Les deux constituants ont été séparés par le mélange sulfite-bicarbonate de soude (68) : 20 gr. de cette fraction ont été agités 2 jours avec 80 gr. d'eau dissolvant 26 gr. de sulfite de soude et 10 gr. de bicarbonate de soude. La couche supérieure et ce que l'on peut extraire à l'éther de la couche aqueuse sont formés de cyclohexénol pur (III) :

$$n_D^{21} = 1,4720; \quad d_4^{21} = 0,971; \quad RM = 28,01; \quad RM_{Th} = 28,76.$$

Phényluréthane F = 107°.

La couche aqueuse décomposée par la soude libre la cyclohexénone (II) de sa combinaison bisulfite :

$$n_D^{19} = 1,4765; \quad d_4^{19} = 0,982; \quad RM = 27,49; \quad RM_{Th} = 27,25.$$

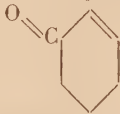
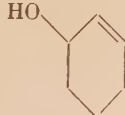
Semicarbazone F = 161°.

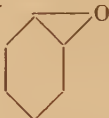
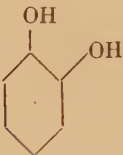
Les spectres Raman de ces deux produits confirment leur structure,

5° Fraction 220°-225° : cette fraction cristallise au refroidissement et fond à 98°5 après recristallisation. C'est donc du cyclohexanediol-1-2-cis (IV) pur (76) : il provient de l'hydratation de l'époxy.

En outre les fractions de tête laissent se séparer au premier tour de distillation un peu d'eau provenant de l'oxydation du CH_2 de carbure en CO de cétone.

Dans le cas étudié les rendements en ces divers produits ont été les suivants :

Cyclohexène non oxydé		50 o/o	
Δ^1 -cyclohexénone-3		17	34
Δ^1 -cyclohexénol-3		6	12

• $\Delta^{1,3}$ -cyclohexadiène		2	4
Epoxycyclohexane		4	8
Cyclohexanediol-1-2-cis		2	4
Eau	H ₂ O	4	8
Dimères		5	10
Polymères (au premier tour de distillation).		10	20

Les résultats correspondent à des proportions de peroxyde de :
 $P_1 = 50$ o/o ; $P_2 = 12$ o/o.

Avec la phtalocyanine de fer comme catalyseur (1/1 000), Cook (47), oxydant 4 jours à 70°, récupère 61 o/o de carbure et trouve comme *unique* produit d'oxydation 11,5 o/o de cyclohexénol.



Le carbure a été préparé par action de la cyclohexanone sur le bromure d'éthylmagnésium suivie de la déshydratation par l'acide oxalique à 10 o/o de l'alcool tertiaire obtenu.

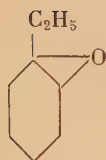
Pour une oxydation durant 77 heures à 80° avec 5/1 000 de catalyseur, j'ai obtenu les résultats suivants :

L'eau du laveur L dans laquelle barbote le courant d'oxygène à la sortie du ballon d'oxydation augmente de poids et j'y ai caractérisé par ses réactifs habituels l'acétaldéhyde (odeur, réactif de Schiff, semicarbazone, dinitrophénylhydrazone).

Par distillation fractionnée du produit brut d'oxydation et après plusieurs tours on peut isoler les fractions suivantes, outre du carbure non touché :

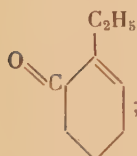
1° en tête une fraction passant au-dessous de 100° et contenant du cyclohexadiène identifié par son dérivé maléique ($F = 147^\circ$) ;

2° une fraction passant à 155° et identifiée comme éthyl-1-époxy-1-2-cyclohexane :

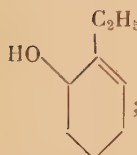


; $n_D^{16} = 1,4590$; $d_4^{16} = 0,946$; $RM = 36,41$; $RM_{Th} = 36,40$.
Spectre Raman n° 8;

3° une fraction 200°-205° qui s'est révélée être un mélange de Δ^1 -éthylcyclohexénone-6 et de Δ^1 -éthylcyclohexénol-6. Les deux constituants ont été séparés par le mélange sulfite-bicarbonate comme précédemment. La semicarbazone de la fraction cétonique fond à 175° (77), ce qui la distingue des deux autres cétones α -éthyléniques que l'on pourrait obtenir et dont les semicarbazones fondent respectivement à 220° et 240°. Les spectres Raman confirment ces résultats. Les constantes de ces deux produits sont :



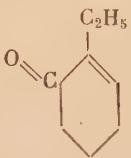
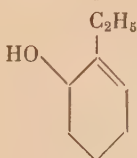
; $n_D^{16} = 1,4890$; $d_4^{16} = 0,960$; $RM = 37,28$ $RM_{Th} = 36,49$

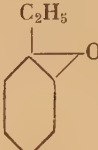


; $n_D^{16} = 1,4850$; $d_4^{16} = 0,955$; $RM = 37,91$; $RM_{Th} = 38,00$.

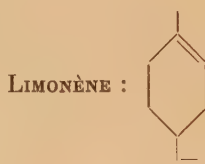
Dans les fractions de queue je n'ai pas pu isoler le glycol résultant de l'hydratation de l'époxy.

En résumé, pour les divers produits, les rendements ont été les suivants :

Δ^1 -éthylcyclohexène non oxydé		29 0/0	
Δ^1 -éthylcyclohexénone-6		25	35
Δ^1 -éthylcyclohexénol-6		8	11

Ethyl-1-époxy-1-2-cyclohexane		15	21
Δ^{1-3} -cyclohexadiène		1,5	2
Acétaldéhyde.	$\text{CH}_3 - \text{CHO}$	1,5	2
Eau	H_2O	2	3
Dimères (120°-150°/13).		9	13
Polymères (au premier tour de distillation).		9	13

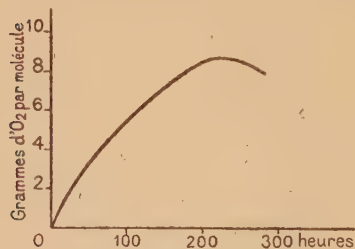
Les résultats correspondent à des proportions de peroxyde de :
 $P_1 = 56 \text{ o/o}$; $P_2 = 11 \text{ o/o}$.



Le limonène employé est du limonène droit ($\alpha_{546}^{12} = 121^{\circ}79$) distillé au moment de l'oxydation ($E = 173^{\circ}-174^{\circ}$).

L'oxydation a duré 288 heures à 55° en présence de 5/1 000 de phtalocyanine de Ni. Notons que malgré cette température relativement basse, le limonène s'oxyde facilement.

Sur cet exemple la courbe d'augmentation de poids du ballon où se fait l'oxydation est particulièrement suggestive :



L'augmentation de poids, rapide au début, se ralentit, puis se transforme en une diminution quand la quantité de limonène entraîné par le courant d'oxygène (constante tout le long de l'oxydation) se trouve supérieure à la quantité d'oxygène fixé. Nous voyons par cet exemple que la vitesse de fixation de l'oxygène, loin d'être constante, a une allure parabolique, passe par un maximum et finalement devient très faible. Les polymères formés sont vraisemblablement la cause de ce ralentissement de la catalyse d'oxydation. Nous voyons donc qu'il n'y a pas intérêt à prolonger outre mesure la durée des oxydations dans l'espoir d'obtenir de meilleurs rendements en produits oxydés légers. D'ail-

leurs si l'on arrête l'oxydation un peu plus tôt, la proportion de produits légers est du même ordre de grandeur, tandis que celle des polymères est plus faible.

Après l'oxydation le produit brut est entraîné à la vapeur d'eau pour séparer les produits légers (73 o/o) des produits de polymérisation (27 o/o). Ces produits légers sont ensuite soumis à deux tours de distillation fractionnée sous vide. On obtient ainsi les fractions suivantes :

1° 61°-62°/14 mm. : limonène pur non racémisé : $\alpha_{548}^{15} = 122^{\circ}75$.

2° Fraction 75°-80°/14 mm. : mélange de limonène et d'un corps non identifié, donnant un précipité abondant avec l'acide ferrocyanhydrique (donc oxygéné) et présentant dans son spectre Raman les deux raies éthyléniques suivantes : 1577 et 1608. Ces raies, de fréquence très basse, indiquent une conjugaison.

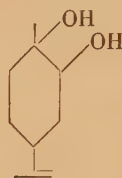
3° Fraction 104°-106°/13 mm. : c'est un mélange de carvéol et de carvone. Les deux constituants ont été séparés par le mélange sulfite-bicarbonate de soude. Le carvéol a été identifié par son phtalate acide qui cristallise du benzène en gros cristaux prismatiques fondant à 137° (9), et la carvone par son sulfhydrate (F = 209° de l'acide acétique) obtenu suivant la technique mise au point par Dulou (78), et par sa semicarbazone (F = 164°). D'après le pouvoir rotatoire de cette fraction ($\alpha_{548}^{15} = 60^{\circ}20$) nous voyons que la racémisation est pratiquement nulle puisque pour la carvone la littérature indique : $\alpha_D = 60^{\circ}5$ (78) ou $\alpha_D^{20} = 62^{\circ}93$ (79).

4° Fraction 140°-145°/13 mm. : elle est composée de limonène glycol. Cette fraction se présente sous forme d'une huile très visqueuse cristallisant partiellement. Par addition d'eau, tout cristallise en belles paillettes blanches formées par l'hydrate de limonène glycol (80). Le glycol anhydre fond à 67°.

Les rendements en ces divers produits ont été les suivants :

Limonène non oxydé		43 o/o
Carvéol		10 17
Carvone		6 11

Limonène glycol.



9 15

Produit inconnu

5 9

Polymères

27 48

Les résultats correspondent donc à des formations de 28 o/o de peroxyde P_1 et de 15 o/o de peroxyde P_2 (en ne comptant pas les 9 o/o de produit inconnu). Notons qu'ici la proportion de polymères est particulièrement élevée.



Le carbure employé est du pinène d'Alep entraîné à la vapeur d'eau, puis distillé. Le spectre Raman montre que l'on a ainsi un produit pur.

Diverses oxydations ont été faites avec le pinène (puisque'il s'oxyde très facilement) afin de voir le rôle joué par la température et par la nature du métal de la phtalocyanine. Dans tous les cas la technique employée a été la suivante :

Le produit brut de l'oxydation est entraîné à la vapeur d'eau pour isoler des polymères et goudrons les produits légers de l'oxydation. Ensuite on sépare par distillation sous vide les divers constituants et on obtient les produits suivants :

- 1° α -pinène non touché ;
- 2° verbénène, caractérisé par son spectre Raman, et se trouvant dans les dernières fractions de l' α -pinène ;
- 3° verbénone, portion principale de l'oxydation, caractérisée par son spectre Raman et sa semicarbazone ($F = 206^\circ - 207^\circ$) ;
- 4° verbénol, mélangé à la verbénone ;
- 5° une fraction $115^\circ - 180^\circ / 8 \text{ mm.}$ composée de dimères ;
- 6° un résidu formé de polymères.

D'autre part, sur les parois du ballon où se fait l'oxydation et dans le réfrigérant qui le surmonte, des cristaux se déposent peu à peu, entraînés par le courant d'oxygène. Ils sont formés d'hydrate de pinol (ou sobrerol) actif. $F = 149^\circ - 150^\circ$.

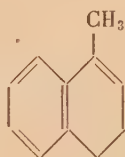
Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

Phtalocyanine de . . .	Fe	Fe	Fe	Ni	Ni	Co	Co
Quantité de catalyseur .	1/1.000	2.5/1.000	5/1.000	5/1.000	3/1.000	5/1.000	3/1.000
Température	70°	50°	50°	80°	100°	80°	100°
Durée	47 h.	26 h.	18 h.	40 h.	9 h.	26 h.	9 h.
α -pinène	30 o/o	65 o/o	60 o/o	40 o/o	70 o/o	44 o/o	72 o/o
Verbénène	2 »	» »	2 »	2 »	5 »	6 »	7 »
Verbénol	2 »	» »	» »	» »	2 »	» »	1 »
Verbénone	18 »	17 »	16 »	23 »	11 »	17 »	3 »
Hydrate de pinol . . .	2 »	2 »	1 »	1 »	1 »	2 »	3 »
Fraction 115°-150/8 mm	8 »	7 »	6 »	12 »	4 »	12 »	4 »
Eau et polymères . . .	38 »	9 »	15 »	22 »	7 »	19 »	7 »
Rendement en verbé- none à partir du pinène effectivement oxydé	26 »	48 »	40 »	38 »	37 »	30 »	37 »

Il convient d'ajouter que les phtalocyanines de fer et de nickel ne sont pas abîmées par l'oxydation et qu'après lavages (à l'alcool par exemple) elles peuvent être utilisées à nouveau avec la même activité catalytique. Par contre la phtalocyanine de cobalt se résinifie et devient inutilisable pour une seconde oxydation.

De ce tableau il résulte donc que la phtalocyanine de nickel est celle qui conduit au meilleur rendement en verbénone (23 o/o) et que c'est là un des procédés les meilleurs pour préparer de la verbénone à partir du pinène.

MÉTHYL-1-DIHYDRO-3-4-NAPHTALÈNE :



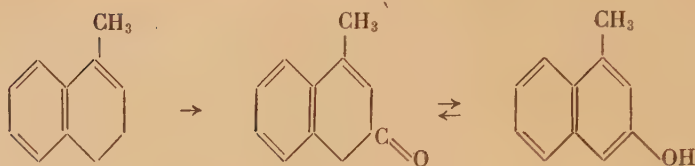
Le carbure (81) est préparé par action du bromure de méthylmagnésium sur l' α -tétralone, l'alcool tertiaire formé intermédiairement se déshydratant. Les constantes de ce carbure sont :

$$E = 112^{\circ}/22 \text{ mm.}; \quad n_D^{15,5} = 1,5792; \quad d_4^{15,5} = 0,998; \quad RM = 47,95;$$

$$RM_{Th} = 46,73; \quad \text{Exaltation} : 1,22.$$

Spectre Raman n° 9.

L'oxydation a duré 100 heures à 85° avec 5/1 000 de catalyseur. Le produit final est un liquide visqueux brunâtre. Le principal constituant attendu étant un phénol :



on a extrait le produit brut de l'oxydation par une solution de soude.

La distillation de la couche organique insoluble dans la solution alcaline permet de récupérer du carbure initial non oxydé.

La solution alcaline est neutralisée par ClH . Ceci libère une huile incristallisable présentant tous les caractères d'un naphтол (en particulier copulation avec le diazoïque de la *p*-nitraniline et formation d'un colorant rouge brique ne virant pas au bleu en milieu alcalin comme le font les α -naphтоls). Le naphтол ne cristallise pas parce qu'il est vraisemblablement mélangé à des produits supérieurs de condensation extractibles par la soude.

En résumé on a obtenu environ 50 o/o de carbure non oxydé, 20 o/o de naphтол et 30 o/o de polymères.

CYCLOHEXÈNE EN SOLUTION ACÉTIQUE (38)

Le cyclohexène a été oxydé en solution dans un mélange acide-anhydride acétiques dans les proportions suivantes :

Cyclohexène	20
Acide acétique	14
Anhydride acétique.	7

Une oxydation avec 7/1 000 de catalyseur et ayant duré 62 heures à 60° a donné les résultats suivants :

Le produit brut de l'oxydation est entraîné à la vapeur d'eau pour séparer l'acide acétique du carbure et des produits d'oxydation. Par distillation de ce qui a été entraîné on sépare une proportion très importante (80 o/o) de cyclohexène non touché.

De la faible quantité de produits oxydés, on peut séparer :

1° De l'aldéhyde Δ^1 -cyclopenténylformique.

Ce corps à cycle en C_5 a été identifié par :

a) son spectre Raman (82) : les raies du cycle cyclopenténique sont nettement différentes de celles du cycle cyclohexénique ;

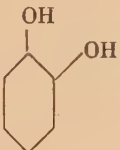
b) sa semicarbazone : $F = 209^\circ\text{--}210^\circ$. Urión (83) indique 209° . La semicarbazone de la cyclohexénone fond à 161° ;

c) son oxydation par MnO_4K à 1 o/o en milieu neutre qui fournit de l'acide glutarique.

2° Du cyclohexanediol qui se sépare du reste par cristallisation : $F = 98^\circ$.

3° Une huile éthylénique ($E = 130^\circ/14$ mm.), très visqueuse, non identifiée, vraisemblablement un dimère.

Les rendements en ces produits sont :

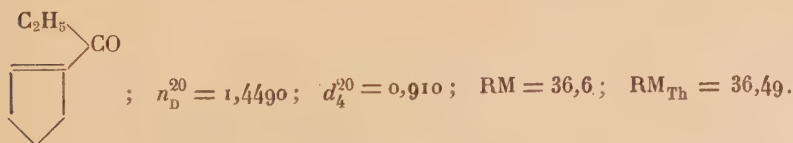
Cyclohexène		80 o/o
Aldéhyde Δ^1 -cyclopenténylformique		3
Cyclohexanediol		2
Dimères		7

ETHYLCYCLOHEXÈNE EN SOLUTION ACÉTIQUE (38)

L'éthylcyclohexène a été oxydé en solution dans un mélange acide-anhydride acétiques dans les proportions 2 : 1 : 1. Avec 5/1 000 de phthalocyanine de nickel, l'oxydation a duré 72 heures à une température de 70° .

L'oxydation terminée, on peut caractériser dans le laveur L la présence d'acétaldéhyde par ses réactifs habituels.

Le produit brut de l'oxydation est entraîné à la vapeur d'eau, puis rectifié. Dans les diverses fractions obtenues on peut mettre en évidence les produits suivants déjà trouvés dans l'oxydation sans solvant : Δ^1 -éthylcyclohexène, éthyl-1-époxy-1-2-cyclohexane, Δ^1 -éthylcyclohexénone-6, Δ^1 -éthylcyclohexénol-6, Δ^{1-3} -cyclohexadiène. Mais la fraction principale de l'oxydation est constituée par de l'éthyl- Δ^1 -cyclopenténylcétone :

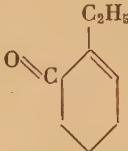
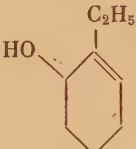
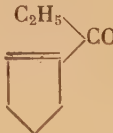


2-4-dinitrophénylhydrazone $F = 158^\circ$.

Spectre Raman n° 10 $\left\{ \begin{array}{l} C = C : 1\,643 \\ C = O : 1\,667. \end{array} \right.$

Il y a en outre une fraction notable des produits d'oxydation qui s'entraînent très mal à la vapeur d'eau. Ces produits distillent de 120° à 135° sous 15 mm. ; ce sont vraisemblablement des dimères.

Les rendements ont été les suivants :

Δ^1 -éthylcyclohexène		25 o/o	
Δ^1 -éthylcyclohexénone-6		6	8
Δ^1 -éthylcyclohexénol-6		1	1
Ethyl-1-époxy-1-2-cyclohexane		4	5
Δ^{1-3} -cyclohexadiène		3	4
Acétaldéhyde	$\text{CH}_3 - \text{CHO}$	2	3
Ethyl- Δ^1 -cyclopenténylcétone		10	13
Dimères		13	17

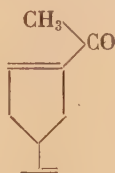
LIMONÈNE EN SOLUTION ACÉTIQUE

L'oxydation du limonène en solution acide-anhydride acétiques a duré 100 heures à 60° avec 5/1 000 de phtalocyanine de nickel. Par entraînement à la vapeur du produit brut on sépare la fraction volatile des produits de polymérisation assez importants (17 o/o).

Par distillation on obtient :

- 1° du limonène en quantité notable (66 o/o) ;
- 2° le corps diénique déjà trouvé dans l'oxydation sans solvant (raies Raman 1 577 et 1 608) ;
- 3° une fraction 120°-134°/35 mm. qui n'est pas de la carvone pour les

raisons suivantes : pas de précipité avec H_2S , — semicarbazone fondant à 190° (semicarbazone de la carvone : $F = 164^\circ$), — spectre Raman : raies 1642 et 1670 (carvone : 1646 et 1680, éthylcyclopenténone : 1643 et 1667). Par analogie avec les deux exemples précédents nous donnerons à ce corps la formule suivante à cycle cyclopenténique :



Dosage d'azote de la semicarbazone : trouvé : 20,1 o/o ; calculé : 20,38 ;
4° une fraction passant vers $160^\circ/35\text{ mm.}$, glycol différent du limonène glycol, car il ne donne pas de produit d'addition cristallin avec l'eau.

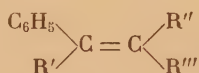
Au total les rendements ont été les suivants :

Limonène non oxydé		66 o/o	
Diène non identifié		4	12
Méthyl- Δ^1 -cyclopentényl(4-isopropényl)cétone .		5	15
Glycol		8	24
Polymères		17	51

CHAPITRE VI

CARBURES ÉTHYLÉNIQUES α -BENZÉNIQUES

On sait que dans bien des cas un noyau benzénique conjugué d'une double liaison augmente la réactivité de celle-ci. C'est pourquoi j'ai étudié l'oxydation catalysée par les phtalocyanines de quelques carbures éthyléniques α -benzéniques du type :

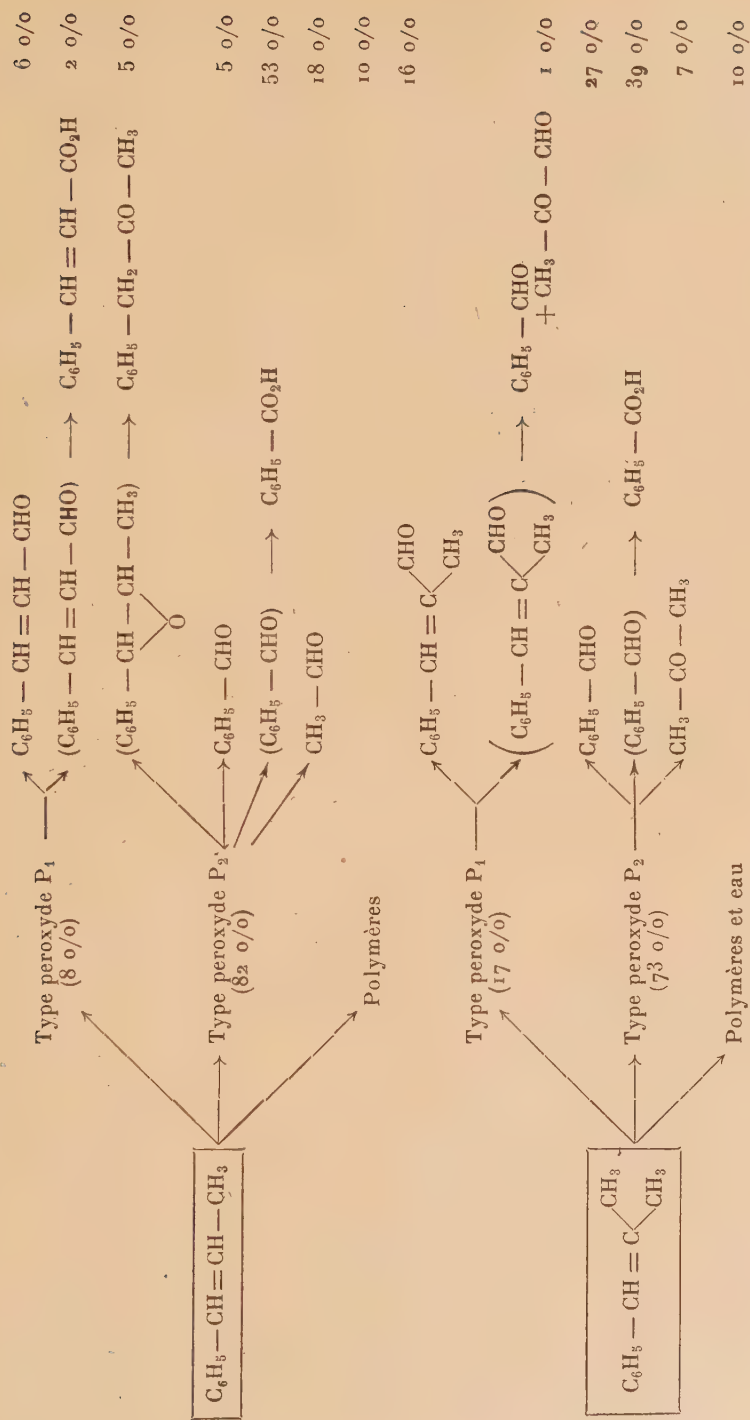


Les résultats en sont les suivants : pour de tels carbures l'oxydation est plus facile que pour les composés aliphatiques ou cycliques en ce sens que, après une durée d'oxydation déterminée, la quantité de carbure inaltéré est toujours faible, moins importante que dans la majorité des cas précédents.

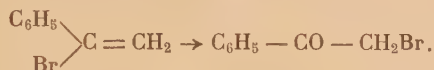
La différence fondamentale entre ces deux séries de corps réside dans le fait que pour ces carbures éthyléniques α -benzéniques l'oxydation suivant le type P_1 est peu important, tandis que c'est le type P_2 qui domine largement. D'autre part ce peroxyde type P_2 évolue surtout vers la formation de produits de coupure. Ainsi on trouve souvent de l'acide benzoïque : il résulte de l'oxydation ultérieure d'aldéhyde benzoïque formé par coupure à partir du peroxyde P_2 .

Dans le cas où la double liaison est disubstituée du côté où se trouve le — C_6H_5 (comme pour $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$) la proportion de peroxyde type P_1 est nettement plus élevée que dans les autres cas.

Voici schématisés les résultats de telles oxydations ; ils justifient les conclusions précédentes :



Notons que dans le cas du diphénylpropène il ne peut pas se former de peroxyde type P_1 puisque du côté où la double liaison est disubstituée, les deux radicaux sont des radicaux $-\text{C}_6\text{H}_5$, et non des radicaux aliphatiques. La formation de la cétone isomère de l'époxy en quantité notable est à rapprocher du résultat analogue obtenu par Dufraisse (84) : le styrolène α -bromé donne très facilement par autoxydation la cétone qui résulte de l'isomérisation de l'époxy (par migration de Br) :



Dans ces exemples je n'ai pas mis en évidence d'époxy résultant de la décomposition du peroxyde P_2 , mais j'ai trouvé la cétone résultant de l'isomérisation de cet époxy dans deux cas, ce qui montre que celui-ci s'est formé transitoirement.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

PHÉNYL-1-PROPYLÈNE-1 : $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$

Le phényl-1-propylène-1, ou méthyl-1-styrolène, est préparé par déshydratation du phényléthylcarbinol $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ obtenu par action de l'aldéhyde benzoïque sur le bromure d'éthylmagnésium. La déshydratation se fait, soit par ébullition à reflux avec SO_4H_2 à 50 o/o, soit en faisant tomber goutte à goutte l'alcool dans une solution d'acide phosphorique en ébullition, la vapeur d'eau entraînant alors le carbure formé.

Pour une oxydation durant 120 heures à 75° avec 5/1 000 de phtalocyanine de nickel, les résultats sont les suivants :

L'eau du laveur L dans lequel barbote le courant d'oxygène à la sortie du ballon d'oxydation augmente très nettement de poids et on peut y caractériser par ses réactifs habituels l'acétaldéhyde.

Une fois l'oxydation terminée, le produit brut se présente sous la forme d'une huile contenant en suspension une quantité notable de solide. Par filtration on sépare ce solide qui, après recristallisation, a été identifié comme de l'acide benzoïque.

Pour éliminer de la fraction liquide les constituants acides dissous, on lave celle-ci à la soude. La couche aqueuse est neutralisée progressivement : il précipite d'abord de l'acide benzoïque ($F = 121^\circ$), puis une faible quantité d'acide cinnamique ($F = 133^\circ$). La couche organique est distillée. Elle donne en tête une fraction contenant du carbure de départ et de l'aldéhyde benzoïque, puis une fraction 93-100/14 mm. contenant un mélange d'aldéhyde cinnamique et de méthylbenzylcétone (provenant de l'isomérisation de l'époxy). Ces corps sont séparés et caractérisés par leurs semicarbazones, leurs 2-4-dinitrophénylhydrazones et leurs oximes.

Le bilan est approximativement le suivant, l'acide benzoïque étant le produit principal de l'oxydation :

Phénylpropylène non oxydé	$C_6H_5 - CH = CH - CH_3$	15 o/o	
Aldéhyde cinnamique	$C_6H_5 - CH = CH - CHO$	5	6
Acide cinnamique	$C_6H_5 - CH = CH - CO_2H$	2	3
Méthylbenzylcétone	$C_6H_5 - CH_2 - CO - CH_3$	4	5
Acétaldéhyde	$CH_3 - CHO$	15	18
Aldéhyde benzoïque	$C_6H_5 - CHO$	5	6
Acide benzoïque	$C_6H_5 - CO_2H$	45	53
Polymères		9	10

En oxydant à une température de 105° (au lieu de 75°) la proportion d'acide benzoïque formé croît et atteint 65 o/o, celle d'aldéhyde benzoïque croît aussi (20 o/o) ; on ne retrouve pratiquement plus de carbure et il ne semble pas se former d'aldéhyde et d'acide cinnamiques.



Ce carbure est préparé par déshydratation par le bisulfate de potassium du diméthylbenzylcarbinol $C_6H_5 - CH_2 - CHOH \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ obtenu par condensation de l'aldéhyde benzoïque et du bromure d'isopropylmagnésium.

Le spectre Raman montre que le carbure ainsi obtenu est exempt de son isomère possible ayant la double liaison en bout de chaîne.

Spectre Raman n° 11.

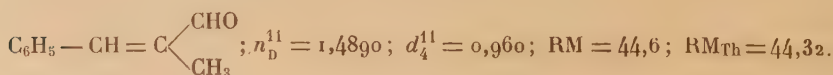
Pour une oxydation durant 147 heures à 75° avec 5/1 000 de catalyseur, les résultats sont les suivants :

L'eau contenue dans le laveur L augmente très nettement de poids et on y caractérise l'acétone par sa semicarbazone et sa dinitrophénylhydrazone.

Le produit brut de l'oxydation est distillé sous pression réduite : on obtient ainsi des fractions liquides en tête, puis d'importantes fractions solides. Celles-ci sont composées d'acide benzoïque ($F = 121^\circ$ après recristallisation dans l'eau).

Un deuxième fractionnement des fractions liquides permet de séparer les constituants suivants :

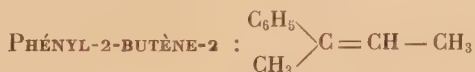
- 1° un peu de carbure non oxydé ;
- 2° de l'aldéhyde benzoïque caractérisé par sa semicarbazone ($F = 223^\circ$) et sa dinitrophénylhydrazone ($F = 236^\circ$) ;
- 3° de l'aldéhyde α -méthylcinnamique caractérisé par sa semicarbazone fondant à 207° (85) et son spectre Raman (n° 12) :



En outre toutes les fractions sont colorées en vert, vraisemblablement par des traces de méthylglyoxal $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CHO}$ (provenant de la coupure oxydante de l'aldéhyde méthylcinnamique) car les queues de cristallisation des diverses semicarbazones donnent un produit fondant à 252° - 253° (disemicarbazone du méthylglyoxal : $F = 254^\circ$).

Du point de vue quantitatif l'oxydation du diméthyl-1-1-styrolène est surtout une réaction de coupure à la double liaison. Les rendements obtenus sont, en effet, les suivants :

Diméthyl-1-1-styrolène non oxydé	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{C} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	6 o/o	
Aldéhyde α -méthylcinnamique	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{C} \begin{matrix} \text{CHO} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	15	16
Aldéhyde benzoïque.	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CHO}$	25	27
Acide benzoïque.	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO}_2\text{H}$	37	39
Acétone	$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$	7	7
Méthylglyoxal	$\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CHO}$	1	1
Eau	H_2O	1	1
Polymères		8	9



Le carbure est obtenu par déshydratation par l'acide oxalique à 10 o/o du phényl-2-butan-2-ol obtenu par action de l'acétophénone sur le bromure d'éthylmagnésium. Le spectre Raman montre que le produit ainsi préparé ne contient qu'une proportion très faible de l'isomère possible, le phényl-2-butène-1.

L'oxydation a duré 190 heures à 100° avec 5/1 000 de catalyseur. Dans ces conditions les résultats sont les suivants :

Le flacon laveur L contient une quantité notable d'acétaldéhyde caractérisée par son odeur, son action sur le réactif de Schiff et sa dinitro-phénylhydrazone ($F = 146^\circ$).

Le produit brut de l'oxydation est fractionné sous vide. Chacune des fractions ainsi obtenue après plusieurs tours de distillation s'est révélée être un mélange de 2 ou 3 composants.

Pour chaque fraction, les composants cétoniques ont été séparés par leurs semicarbazones, régénérés par ébullition avec de l'acide oxalique, puis caractérisés par leur spectre Raman et leur oxime. En effet, les semicarbazones seules ne suffisent pas à les identifier, vu les points de fusion trop voisins :

	Semicarbazone	Oxime	2-4-dinitrophényl- hydrazone
$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CH}_3$. . .	198°	59°	250°
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CHO} \end{array} \rangle \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_3$.	201° (86)	116° (86)	
$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CHO}$. . .	mono . . . 217° di 243°		

Dans les fractions non cétoniques on trouve, soit du carbure non attaqué, soit l'alcool α -phénylcrotonique $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \rangle \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_3$. Celui-ci est caractérisé par oxydation par CrO_3 qui le transforme en aldéhyde α -phénylcrotonique.

Voici le détail de ces séparations pour trois fractions :

FRACTION 2 : 92°-97°/18 mm. — 30 gr. sont traités à l'ébullition dans l'alcool avec 25 gr. de chlorhydrate de semicarbazide et 40 gr. d'acétate de soude. Par refroidissement, il précipite 33 gr. de semicarbazone ($F = 198^\circ$). Par addition d'eau il précipite encore 5 gr. de semicarbazone ($F = 198^\circ$). Par ébullition avec une solution d'acide oxalique on régénère les cétones de chacune de ces deux fractions. Toutes deux cristallisent au refroidissement par amorçage avec un cristal d'acétophénone, ne décolorent pas l'eau de brome, et donnent une oxime fondant à 59°. Ces deux fractions sont donc formées d'acétophénone.

Le filtrat de ces opérations est additionné de beaucoup d'eau et extrait à l'éther. On obtient ainsi 4 gr. de carbure.

Donc cette fraction 2 contient de l'acétophénone et du carbure.

FRACTION 4 : 100°-105°/15 mm. — Traitée dans les mêmes conditions, il précipite par refroidissement 8 gr. de semicarbazone qui, traités comme précédemment, se sont révélés être la semicarbazone de l'acétophénone.

Par dilution par l'eau du filtrat précédent il précipite 18 gr. de semicarbazone. Le produit régénéré de cette semicarbazone est l'aldéhyde α -phénylcrotonique : oxime $F = 115^\circ$, — Spectre Raman n° 13 (raies 1 602-1 650-1 690).

Par dilution du nouveau filtrat et extraction à l'éther on peut isoler le carbure.

Cette fraction 4 est donc un mélange de carbure, d'acétophénone et d'aldéhyde phénylcrotonique.

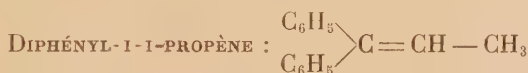
FRACTION 7 : 120°-137°/15 mm. — Avec cette fraction on n'obtient pas de semicarbazone au refroidissement. Par dilution on obtient un précipité fondant à 245° : c'est la disemicarbazone du phénylglyoxal. En diluant

plus et en extrayant à l'éther on peut isoler l'alcool α -phénylcrotonique. Celui-ci est caractérisé par son oxydation par CrO_3 qui le transforme en aldéhyde α -phénylcrotonique.

D'autre part toutes les fractions sont colorées en vert-jaune par des traces de phénylglyoxal.

On peut déduire le bilan suivant de l'oxydation :

Phényl-2-butène-2 non oxydé	$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_3$	21	0/0
Phényl-2-butène-2-al-1 (aldéhyde α -phénylcrotonique)	$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CHO} \end{matrix} \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_3$	14	18
Phényl-2-butène-2-ol-1 (alcool α -phénylcrotonique)	$\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{matrix} \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_3$	6	7,5
Phénylglyoxal	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CHO}$	4	5
Acétophénone	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CH}_3$	34	44
Acétaldéhyde	$\text{CH}_3 - \text{CHO}$	6	7,5
Dimères (170-220/30)		13	16
Résidu		2	2



Ce carbure s'obtient par action de la benzophénone sur le bromure d'éthylmagnésium, l'alcool tertiaire formé intermédiairement se déshydratant.

L'oxydation de ce carbure a été faite à 85° avec 5/1000 de phtalocyanine de nickel et a duré 100 heures.

Le produit brut de l'oxydation est distillé sous vide plusieurs fois. On obtient ainsi plusieurs fractions passant de 165° à 185° sous 15 mm. Elles se comportent toutes de la même façon, les proportions seules différant : une partie cristallise lentement à 0° et le reste forme une huile jaune clair ne cristallisant pas à 0° .

L'identification des fractions solides ne peut se faire par l'étude du point de fusion, ceux des corps possibles étant trop voisins :

	Point de fusion	Semi-carbazone	Oxime	2-4-dinitro- phénylhydrazone
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH}_3$	50°			
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$	48°	F = 167°	F = 144°	239°
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH} - \text{CO} - \text{CH}_3$	46°	de 160 à 170	$164^\circ 5$	inconnue

En fait les diverses fractions solides ont des points de fusion s'échelonnant entre 44° et 48° .

Aucune de ces fractions solides (en solution dans l'éther) ne décolore l'eau de brome : elles ne contiennent donc pas de carbure. D'autre part les dinitrophénylhydrazones fondent à 238°-239°. Ces fractions sont donc composées de benzophénone.

Les fractions liquides, par contre, décolorent l'eau de brome. Elles contiennent du carbure initial. D'autre part elles donnent une oxime fondant à 164°, donc contiennent de la diphénylacétone $(C_6H_5)_2CH-CO-CH_3$ résultant de l'isomérisation de l'époxy $(C_6H_5)_2C-CH-CH_3$. La 2-4-dini-



trophénylhydrazone, inconnue pour cette cétone, fond à 142° (recristallisé dans CH_3OH).

Au premier tour de distillation on observe une perte de poids appréciable provenant du départ d'acétaldéhyde (corps formé conjointement avec la benzophénone).

Le bilan de cette oxydation est le suivant :

Diphénylpropène non oxydé	$(C_6H_5)_2C=CH-CH_3$	12 o/o	
Diphénylacétone.	$(C_6H_5)_2CH-CO-CH_3$	27	31 °
Benzophénone	$(C_6H_5)_2CO$	38	43
Acétaldéhyde	CH_3-CHO	9	10
Polymères.		14	16

CHAPITRE VII

COMPOSÉS BENZÉNIQUES

Nous venons de voir que la double liaison $C = C$ joue un rôle particulier pour ce qui est de l'autoxydation des carbures (ou de l'oxydation catalysée par les phtalocyanines) et que le carbone situé en α de cette double liaison était toujours l'un des points d'attaque de l'oxydation.

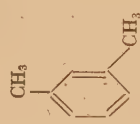
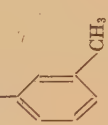
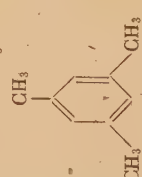
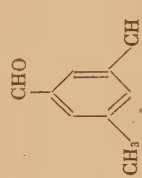
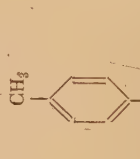
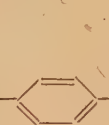
D'autre part, on sait que dans un certain nombre de cas un noyau benzénique rend sensible aux réactifs le carbone situé en α de ce noyau. Il était donc intéressant de voir si un radical $-C_6H_5$ joue un rôle analogue à une double liaison pour ce qui est du carbone situé en α dans les réactions d'autoxydation. Les quelques résultats connus [Ciamician et Silber (28), Stéphens (29, 30, 31, 87)] le laissent prévoir.

Les expériences que j'ai faites (49) montrent qu'il en est bien ainsi : *le carbone voisin d'un noyau benzénique est sensible à l'autoxydation et à l'oxydation par l'oxygène catalysée par les phtalocyanines, et l'on obtient une cétone α -aromatique, exempte de l'alcool correspondant.* Stephens (30) a d'ailleurs montré que dans de telles autoxydations il n'y a pas formation transitoire d'alcool entre le carbure et la cétone.

Ainsi l'éthylbenzène $C_6H_5 - CH_2 - CH_3$ conduit à l'acétophénone $C_6H_5 - CO - CH_3$, — le toluène $C_6H_5 - CH_3$ à l'aldéhyde benzoïque $C_6H_5 - CHO$ (puis à l'acide $C_6H_5 - CO_2H$), — le diphenylméthane $C_6H_5 - CH_2 - C_6H_5$ à la benzophénone $C_6H_5 - CO - C_6H_5$, — l'alcool benzylique $C_6H_5 - CH_2OH$ à l'aldéhyde benzoïque $C_6H_5 - CHO$ (puis à l'acide), — l'alcool phényléthylique $C_6H_5 - CH_2 - CH_2OH$ au benzoyl-carbinol $C_6H_5 - CO - CH_2OH$, — la tétraline à l' α -tétralone.

Notons que la présence de deux noyaux benzéniques voisins du CH_2 dans le diphenylméthane explique que l'activation de ce CH_2 , soit plus grande que pour les autres corps étudiés et que le rendement en cétone soit par suite plus élevé.

Le cas de trois radicaux $-C_6H_5$, — comme dans le triphénylméthane, — présente moins d'intérêt car Stephens (87) a montré qu'il y avait alors

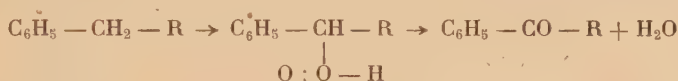
Composé	PAQUOT			STEPHENS		
	Température	Durée	Résultats	Température	Durée	Résultats
$C_6H_5-CH_2-CH_3$	125°	240 heures	$\{C_6H_5-CO-CH_3$. . . 18 o/o $C_6H_5-CO_2H$. . . 2 o/o $C_6H_5-CO-CH_3$. . . 4 o/o	110°-115°	24 jours	$C_6H_5-CO-CH_3$. . . 19 o/o
$C_6H_5-CH_3$	100°	300 heures	$\{C_6H_5-CHO$. . . 3 o/o $C_6H_5-CO_2H$. . . 3 o/o	100°	48 jours	$\{C_6H_5-CHO$. . . traces $C_6H_5-CO_2H$. . . pas
	100°	240 heures	$\{C_6H_5-CO_2H$. . . 22 o/o C_6H_5-CHO . . . 12 o/o $C_6H_5-CO_2H$. . . 6 o/o $C_6H_5-CO-CH_2OH$. . . 10 o/o C_6H_5-CHO . . . 2 o/o $C_6H_5-CO_2H$. . . 8 o/o	100°	30 jours	
	100°	175 heures	$\{C_6H_5-CO_2H$. . . 22 o/o C_6H_5-CHO . . . 12 o/o $C_6H_5-CO_2H$. . . 6 o/o $C_6H_5-CO-CH_2OH$. . . 10 o/o C_6H_5-CHO . . . 2 o/o $C_6H_5-CO_2H$. . . 8 o/o	100°	24 jours	
	120°	200 heures	$\{C_6H_5-CO_2H$. . . 22 o/o C_6H_5-CHO . . . 12 o/o $C_6H_5-CO_2H$. . . 6 o/o $C_6H_5-CO-CH_2OH$. . . 10 o/o C_6H_5-CHO . . . 2 o/o $C_6H_5-CO_2H$. . . 8 o/o	102°-104°	14 jours	
$C_6H_5-CH_2-CH_2OH$	100°	175 heures	$\{C_6H_5-CO_2H$. . . 22 o/o C_6H_5-CHO . . . 12 o/o $C_6H_5-CO_2H$. . . 6 o/o $C_6H_5-CO-CH_2OH$. . . 10 o/o C_6H_5-CHO . . . 2 o/o $C_6H_5-CO_2H$. . . 8 o/o	102°-104°	14 jours	$\{C_6H_5-CO-CH_3$. . . traces $C_6H_5-CO-CH_3$. . . 4 o/o
$C_6H_5-CH_2-CH_2OH$	100°	175 heures	$\{C_6H_5-CO_2H$. . . 22 o/o C_6H_5-CHO . . . 12 o/o $C_6H_5-CO_2H$. . . 6 o/o $C_6H_5-CO-CH_2OH$. . . 10 o/o C_6H_5-CHO . . . 2 o/o $C_6H_5-CO_2H$. . . 8 o/o	102°-104°	14 jours	$\{C_6H_5-CO-CH_3$. . . traces $C_6H_5-CO-CH_3$. . . 4 o/o
$C_6H_5-CHOH-CH_3$	120°	200 heures	$\{C_6H_5-CO_2H$. . . 22 o/o C_6H_5-CHO . . . 12 o/o $C_6H_5-CO_2H$. . . 6 o/o $C_6H_5-CO-CH_2OH$. . . 10 o/o C_6H_5-CHO . . . 2 o/o $C_6H_5-CO_2H$. . . 8 o/o	102°-104°	14 jours	$\{C_6H_5-CO-CH_3$. . . traces $C_6H_5-CO-CH_3$. . . 4 o/o

coupure de la molécule et formation de benzophénone dans l'autoxydation.

Dans les exemples où la chaîne latérale comporte deux atomes de carbone, il y a en outre oxydation plus énergique et *raccourcissement de la chaîne* avec formation d'aldéhyde et d'acide benzoïques. Ceci est d'ailleurs fréquent dans les oxydations de composés benzéniques avec les divers oxydants usuels.

La série des corps benzéniques, entre autres, permet de mettre en évidence l'importance de l'effet catalytique des phthalocyanines dans l'autoxydation. Voici un tableau comparatif montrant d'une part les rendements que j'ai obtenus dans mes oxydations catalysées, d'autre part les rendements obtenus par Stephens (29, 31, 88) sans catalyseur (cf. p. 68) :

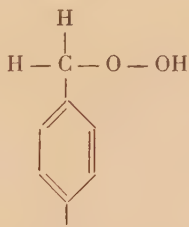
Dans le cas de ces carbures benzéniques il est naturel de supposer que le passage carbure $\rightarrow$ cétone se fait par l'intermédiaire d'un peroxyde de structure analogue à celle du peroxyde P_1 des carbures éthyléniques :



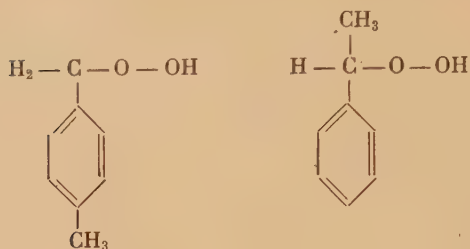
Mais ici ce peroxyde ne se décompose que d'une seule façon : en cétone. La décomposition en alcool n'a pas lieu.

L'existence de tels peroxydes n'est pas qu'une hypothèse ; en effet certains de ceux-ci ont déjà été isolés :

Helberger et Rebay (89), oxydant le cymène à 60° pendant 10 jours, ont obtenu avec un rendement de 3 à 4 o/o un peroxyde, décomposé en aldéhyde cuminique par l'eau à chaud, et auquel ils ont attribué la formule :

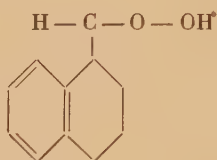


Tout récemment Hock et Lang (36) ont préparé, grâce à leur technique déjà citée, les peroxydes de *p*.xylène (60 heures à 60° : rendement inférieur à 0,5 o/o) et d'éthylbenzène (60 heures à 60° : rendement de 0,5 o/o). Les produits de décomposition de ces peroxydes sont respectivement l'alcool *p* toluïque (réduction par le sulfite de sodium), l'aldéhyde *p* toluïque (réduction par la soude), et l'acétophénone (réduction par le sulfate ferreux). Ceci concorde d'ailleurs avec ce que j'avais déjà montré (49). Hock et Lang donnent pour formules à ces peroxydes :



et non les formules peroxydiques que j'ai adoptées.

Pour ce qui est du peroxyde de tétraline, qui est le peroxyde se préparant le plus facilement et avec les plus grands rendements, Hartmann et Seiberth (20) l'ont obtenu dès 1932, puis Hock (21) a repris sa préparation. La formule proposée par Hartmann et par Hock est du même type que les précédentes :



En résumé dans le cas des carbures benzéniques il n'y a aucune ambiguïté, le peroxyde n'a qu'une seule structure possible (j'adopterai la formule peroxydique écrite précédemment), et qu'un seul mécanisme de décomposition. Il faut de plus ajouter que les chaînes latérales à 2 atomes de carbone peuvent en outre être dégradées et que l'on obtient par suite de l'aldéhyde (et de l'acide) benzoïque.

Voici le détail des expériences relatives aux composés benzéniques : outre des carbures j'ai oxydé l'alcool benzylique et l'alcool phényléthylique, ce dernier pour montrer que l'activation due au C_6H_5 se borne au carbone voisin et que la fonction alcool, plus facilement oxydable en général qu'un CH_2 , n'est pas touchée ici car elle est plus éloignée du noyau que le CH_2 .

La tétraline doit être considérée comme un carbure benzénique dont la chaîne latérale vient accessoirement se refermer sur le noyau. Elle donne d'ailleurs un seul produit d'oxydation, l' α -tétralone.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

ETHYLBENZÈNE : $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$

Le produit utilisé est de l'éthylbenzène commercial redistillé ($E = 135^\circ - 136^\circ$).

OXYDATION A 125° . — Pour une oxydation durant 240 heures à 125° , l'augmentation de poids du ballon dans lequel se fait la réaction n'est pas sensible car celle-ci est compensée par la perte par évaporation, la tension de vapeur du carbure étant forte à cette température. La proportion de phtalocyanine de nickel utilisée est de 7,5/1 000.

Deux tours de distillation permettent de séparer les constituants et on obtient les résultats suivants :

Ethylbenzène non oxydé	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	70	0/0
Acétophénone	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{CH}_3$	18	60
Acide benzoïque	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO}_2\text{H}$	2	7

L'acétophénone a été caractérisée par son point d'ébullition ($E = 200^\circ - 202^\circ$) et sa semicarbazone ($F = 198^\circ - 199^\circ$), l'acide benzoïque par son point de fusion ($F = 120^\circ$).

Le produit dominant de l'oxydation est le produit résultant de la transformation en CO du CH_3 situé en α du noyau benzénique. Ce CH_2 a donc été activé par le $-\text{C}_6\text{H}_5$.

L'acide benzoïque provient d'une oxydation plus énergique avec raccourcissement de la chaîne.

OXYDATION A 100° . — A 100° l'oxydation est beaucoup plus faible. Après 300 heures et avec 5/1 000 de catalyseur on récupère plus de 90 o/o de carbure non oxydé, et seulement 4 o/o d'acétophénone.

Ceci montre que le noyau benzénique seul active, mais à température plus élevée que la double liaison, le CH_2 situé en α pour ce qui est de son oxydation, et que le rôle de la température est important.

TOLUÈNE : $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_3$

Par suite de son point d'ébullition plus bas que celui de l'éthylbenzène, le toluène a été oxydé à 100° . Après 240 heures, et avec 5/1 000 de catalyseur, l'oxydation donne :

Toluène non oxydé	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_3$	94	0/0
Aldéhyde benzoïque	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CHO}$	3	50
Acide benzoïque	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO}_2\text{H}$	3	50

En effet la distillation du produit brut donne le toluène, et, du résidu de cette distillation, se sépare une fraction solide qui après recristallisation a été identifiée comme acide benzoïque, tandis que la fraction liquide est constituée par de l'aldéhyde benzoïque identifié par sa semicarbazone ($F = 224^\circ$) et sa dinitrophénylhydrazone ($F = 234^\circ$).

L'oxydation du toluène conduit donc à l'aldéhyde benzoïque ; et ce dernier à son tour s'oxyde en acide benzoïque, ce qui d'ailleurs a lieu même sans catalyseur.

Le faible rendement s'explique par la température relativement basse de l'oxydation, — rendement comparable à celui obtenu à 100° avec l'éthylbenzène.

DIPHÉNYLMÉTHANE : $(C_6H_5)_2CH_2$

Le produit utilisé est du diphénylméthane commercial redistillé au moment de l'oxydation.

L'oxydation a été effectuée à 100° avec 5/1 000 de catalyseur et a duré 175 heures. Le résultat est le suivant :

Diphénylméthane non oxydé	$(C_6H_5)_2CH_2$	70 o/o	
Benzophénone	$(C_6H_5)_2CO$	22	73

En effet la distillation du produit brut donne une première fraction : 150° - $160^\circ/35$ mm. qui cristallise spontanément et qui s'est révélée être du diphénylméthane, — et une deuxième fraction : 172° - $178^\circ/25$ mm. qui ne cristallise que par addition d'un germe de benzophénone et qui alors fond à 48° (benzophénone pure).

Le CH_2 du diphénylméthane a donc été oxydé en CO dans la proportion de 73 o/o à partir du carbure effectivement entré en action. Il faut noter que ceci a lieu à 100° , température où le toluène et l'éthylbenzène sont très peu oxydables, et avec une durée plus faible (175 heures au lieu de 240 et 300) : la présence d'un deuxième noyau benzénique en α du CH_2 intéressé a augmenté l'activité de celui-ci de façon notable.

De façon analogue Cook (47) a oxydé le diphénylméthane pendant 30 heures à 110° avec 3/1 000 de phtalocyanine de fer et il obtient, outre 61 o/o de carbure récupéré, 21 o/o de benzophénone, — résultat tout à fait comparable au mien.

ALCOOL BENZYLIQUE : $C_6H_5 - CH_2OH$

L'alcool benzylique a été oxydé à 110° avec 5/1 000 de phtalocyanine de nickel pendant 130 heures. Dans ces conditions j'ai obtenu :

Alcool benzylique non oxydé	$C_6H_5 - CH_2OH$	72 o/o	
Aldéhyde benzoïque	$C_6H_5 - CHO$	12	43
Acide benzoïque	$C_6H_5 - CO_2H$	6	21
Eau	H_2O	4	14

Le produit brut a d'abord été neutralisé exactement par la soude (phtaléine du phénol) pour séparer l'acide benzoïque. Par distillation de la fraction neutre, on sépare l'alcool benzylique non touché de l'aldéhyde benzoïque. Le résidu est peu important (environ 6 o/o).

Ici encore une partie de l'aldéhyde benzoïque formé dans l'oxydation a été à son tour oxydée en acide benzoïque.

ALCOOL PHÉNYLÉTHYLIQUE PRIMAIRE : $C_6H_5 - CH_2 - CH_2OH$

L'alcool phényléthylique commercial redistillé a été oxydé à 120° pendant 200 heures en présence de 5/1 000 de phtalocyanine de nickel.

Le produit brut de l'oxydation a été distillé sous vide et j'ai obtenu les fractions suivantes :

1° Fraction 97°-100°/14 mm. : c'est un mélange d'alcool phényléthylique et d'aldéhyde benzoïque. En effet on obtient un précipité très abondant avec la semicarbazide ($F = 224^\circ$) et la 2-4-dinitrophénylhydrazine ($F = 236^\circ$).

2° Fraction 100°-110°/14 mm. : c'est de l'alcool phényléthylique non oxydé.

3° Fraction 115°-120°/14 mm. : elle cristallise spontanément et a été identifiée comme acide benzoïque ($F = 121$ mm., après recristallisation dans l'eau).

4° Fraction 138°-140°/14 mm. : cette fraction cristallise aussi spontanément. Par cristallisation dans l'alcool on obtient de grandes tablettes minces fondant à 88°. C'est du benzoylcarbinol. La détermination par cryoscopie de la masse moléculaire de ces tablettes concorde bien avec ce résultat.

En outre, dans l'eau de barbotage du laveur L, on peut caractériser l'aldéhyde formique (réduction du nitrate d'argent ammoniacal et dinitrophénylhydrazone).

Les rendements pour ces divers corps ont été les suivants :

Alcool phényléthylique non oxydé	$C_6H_5 - CH_2 - CH_2OH$	60	0/0
Benzoylcarbinol	$C_6H_5 - CO - CH_2OH$	10	25
Aldéhyde benzoïque	$C_6H_5 - CHO$	2	5
Acide benzoïque	$C_6H_5 - CO_2H$	8	20
Aldéhyde formique	HCHO	2	5
Eau et polymères		18	45

C'est donc le CH_2 voisin du noyau qui s'oxyde en CO, avec en outre raccourcissement de la chaîne et formation d'aldéhyde et d'acide benzoïques. La fonction alcool, plus éloignée du noyau, n'est pas touchée.

TÉTRALINE :



La tétraline a été oxydée avec diverses phthalocyanines et à plusieurs températures. Dans tous les cas, après oxydation, la distillation permet de séparer deux fractions bien distinctes : de la tétraline non oxydée, et de l' α -tétralone (caractérisée par son point d'ébullition et sa semicarbazone). Il reste en outre une fraction assez importante, solide, indistillable, vraisemblablement formée de produits de dimérisation et de polymérisation.

Le tableau suivant donne les résultats de ces expériences qui ont toutes été faites avec 2,5/1 000 de catalyseur et ont duré 120 heures :

<i>Phthalocyanine de</i>	<i>Température</i>	<i>Tétraline</i>	<i>Tétralone</i>	<i>Tétralone</i> <i>Tétraline disparue</i>
Mg	55°	75 o/o	11,5 o/o	44 o/o
Mg	75°	54 »	28 »	60 »
Mg	95°	41 »	36 »	61 »
Fe	95°	45 »	35 »	64 »
Ni	90°	44 »	36 »	64 »

Ce tableau montre nettement le rôle important joué par la température. Pour la tétraline, la température optimum se place vers 90°-95°, car à température plus élevée la proportion de tétralone ne croît pas sensiblement, tandis que celle de tétraline récupérée diminue et que, en compensation, celle du résidu augmente.

Les trois phthalocyanines étudiées ont à peu près les mêmes activités, avec une légère supériorité pour celle de nickel.

CONCLUSIONS

Au cours de ce travail j'ai étudié un certain nombre d'exemples d'autoxydations et d'oxydations par l'oxygène catalysées par les phtalocyanines dans le cas de carbures éthyléniques ou aromatiques.

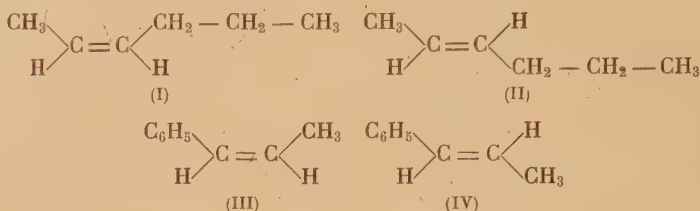
Ces phénomènes sont complexes ; à partir de carbures purs ils conduisent à un nombre souvent assez élevé de composés, — d'autant plus élevé qu'outre les produits identifiés, se trouvent toujours des queues de distillation et des résidus parfois importants contenant des produits à plus de deux atomes d'oxygène par molécule, des dimères et polymères du carbure et de ses produits d'oxydation légers.

Il m'a ainsi été possible, d'une part d'indiquer quels sont les produits simples que l'on obtient dans ces autoxydations (cétone et alcool α -éthyléniques, époxy, puis leurs dérivés), d'autre part de mettre en évidence le mécanisme de formation de tels composés. J'ai été amené à admettre que dans l'oxydation catalysée par les phtalocyanines il y a formation intermédiaire de « moloxydes », composés d'addition du catalyseur et de produits oxydés, et qu'à partir de ces moloxydes se forment les produits d'oxydation stables et isolables. Mais ces derniers sont exactement les mêmes que ceux que l'on obtient dans l'autoxydation non catalysée, et j'ai ainsi été conduit à considérer deux types d'oxydation qui ont pour base les deux formules P_1 et P_2 que l'on attribue habituellement au peroxyde provenant de l'autoxydation des composés éthyléniques. En outre j'ai attribué à ces deux peroxydes une formule peroxydique mettant en évidence leur atome d'oxygène actif.

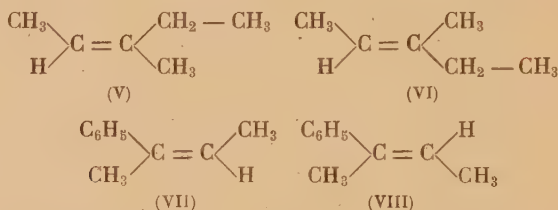
Les résultats sont les suivants : pour les carbures benzéniques seul le type d'oxydation peroxyde P_1 peut se faire, — pour les carbures éthyléniques α -benzéniques le type d'oxydation peroxyde P_2 se fait plus facilement que le type P_1 et conduit surtout aux produits de coupure, — c'est le contraire pour les carbures cycliques éthyléniques où c'est le type d'oxydation peroxyde P_1 qui domine, — par contre pour les carbures aliphatiques les deux types d'oxydation ont lieu en proportions à peu près équivalentes.

Dans ce travail il n'a pas été question de stéréochimie des molécules. Il serait intéressant d'étudier cet aspect de la question et de voir si les carbures cis et trans s'oxydent dans les mêmes proportions ; l'hexène-2-cis (I)

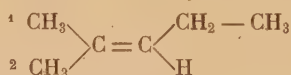
ne donne peut-être pas les mêmes pourcentages de peroxydes P_1 et P_2 que l'hexène-2-trans (II); car, pour le cis, la double liaison est nettement dégagée d'un côté et encombrée de l'autre, tandis que pour le trans l'encombrement est moyen des deux côtés. Le même cas se présente pour les phénylpropylènes cis (III) et trans (IV) :



De façon analogue le peroxyde P_1 peut se former avec une facilité différente pour les deux structures possibles (V) et (VI) du méthyl-3-pentène-2, ou (VII) et (VIII) du phényl-2-butène-2, — le CH_2 en α n'étant pas entouré dans l'espace de la même façon pour chaque couple d'isomères :

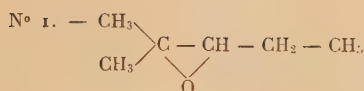


Pour le méthyl-2-pentène-2 il serait intéressant de savoir si le peroxyde P_1 se forme sur le carbone ¹, sur le carbone ², ou partie sur ¹, partie sur ² :

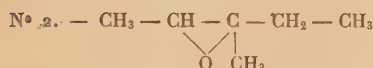


La connaissance de tels résultats de stéréochimie nous permettrait d'ailleurs d'aller plus loin dans l'étude des phénomènes d'autoxydation que nous constatons dans la nature ; — mais, malgré l'absence de ces renseignements, le présent travail a permis d'apporter un certain nombre de faits nouveaux et de préciser nos connaissances actuelles dans le domaine de l'autoxydation. Il a en outre mis en évidence le rôle catalytique des phthalocyanines dans l'oxydation par l'oxygène, — résultat important car, si l'on connaissait beaucoup de catalyseurs d'hydrogénation bien étudiés, ceux d'oxydation étaient assez mal connus, les résultats étant beaucoup plus complexes pour les oxydations que pour les hydrogénations.

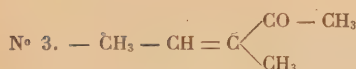
SPECTRES RAMAN



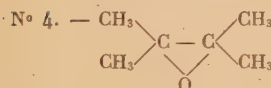
322 (1), 376 (1), 467 (1), 679 (4), 734 (1), 756 (2), 810 (1), 862 (1), 881 (3), 919 (1), 1 002 (1), 1 033 (2), 1 063 (1), 1 250 (b1), 1 303 (2), 1 328 (2), 1 378 (2), 1 426 (b5), 1 461 (b5).



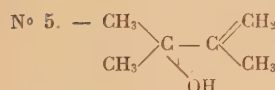
150 (1), 379 (3), 411 (1), 432 (1), 454 (1), 484 (5), 504 (2), 530 (2), 675 (12), 756 (b8), 790 (1), 862 (12), 918 (4), 975 (3), 1 004 (3), 1 033 (3), 1 082 (b2), 1 114 (b2), 1 153 (1), 1 233 (2), 1 264 (3), 1 312 (2), 1 345 (2), 1 378 (2), 1 416-1 470 (b12).



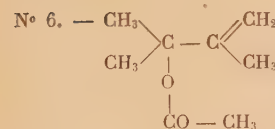
409 (2), 481 (b2), 587 (1), 716 (4), 917 (2), 992 (1), 1 023 (b2), 1 272 (2), 1 644 (4), 1 667 (3)_a.



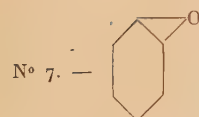
454 (1), 669 (10), 841 (4), 893 (1), 1 020 (2), 1 094 (1), 1 139 (1), 1 244 (2), 1 401 (6), 1 455 (b3).



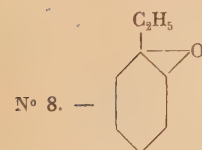
267 (1), 352 (1), 375 (1), 394 (b1), 509 (b1), 689 (8), 897 (2), 930 (b3), 960 (2), 1 003 (b2), 1 121 (b1), 1 176 (b1), 1 376 (2), 1 398 (5), 1 445 (b5), 1 644 (5).



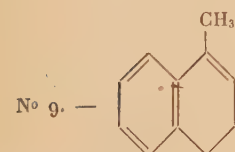
249 (1), 357 (2), 375 (1), 410 (1), 512 (1), 614 (1), 635 (5), 671 (1), 707 (2), 833 (1), 896 (1), 929 (1), 961 (2), 1 015 (2), 1 131 (1), 1 199 (1), 1 373 (2), 1 395 (5), 1 445 (b5), 1 641 (5), 1 729 (1).



377 (1), 401 (1), 440 (1), 565 (1), 638 (1), 745 (2), 766 (1), 785 (5), 814 (b1), 840 (3), 878 (1), 899 (1), 970 (2), 1 037 (b4), 1 079 (1), 1 092 (1), 1 160 (b2), 1 263 (b4), 1 426 (4), 1 448 (b4).

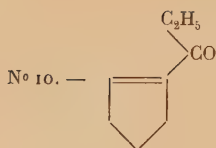


313 (1), 410 (1), 612 (1), 660 (b2), 684 (2), 749 (3), 763 (2), 788 (4), 820 (2), 839 (4), 985 (1), 1 025 (b4), 1 064 (2), 1 250 (b2), 1 310 (b1), 1 434 (b4), 1 454 (4).

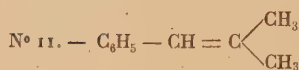


151 (3), 177 (1), 237 (2), 387 (1), 415 (3), 441 (2), 470 (2), 483 (2), 499 (1), 561 (5), 583 (1), 641 (b1), 704 (8), 743 (2), 760 (1), 793 (3), 873 (1), 908 (1), 995 (3), 1 041 (10), 1 070 (1), 1 160 (2), 1 207 (10), 1 224 (5), 1 241 (3), 1 300 (2), 1 339 (3), 1 362 (10), 1 378 (1), 1 393 (1), 1 434 (b3), 1 488 (12), 1 571 (10), 1 601 (12), 1 643 (15).

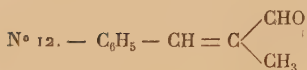
NOTATION. — Les intensités notées entre parenthèses sont comptées de 1 à 15 ; b : signifie bande.



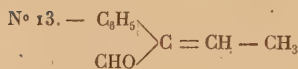
565 (1), 579 (1), 613 (b1), 748 (b2), 836 (2),
857 (2), 886 (2), 921 (1), 955 (b1), 1026 (1),
1055 (1), 1176 (1), 1216 (5), 1250 (b2),
1439 (b6), 1643 (8), 1667 (3).



332 (1), 410 (1), 429 (3), 468 (2), 513 (3), 618 (2),
740 (2), 809 (2), 835 (b3), 857 (2), 944 (1),
1002 (15), 1030 (4), 1056 (1), 1072 (1),
1155 (3), 1181 (4), 1222 (10), 1290 (2),
1348 (1), 1379 (3), 1438 (3), 1454 (3), 1490 (1),
1541 (1), 1574 (1), 1598 (15), 1656 (15).



618 (1), 852 (1), 1003 (5), 1031 (2), 1088 (1),
1107 (1), 1161 (1), 1176 (1), 1189 (1),
1215 (b1), 1411 (1), 1601 (3), 1680 (2).



341 (2), 371 (2), 412 (2), 566 (1), 591 (1), 620 (6),
733 (4), 752 (1), 840 (b1), 1003 (10), 1031 (8),
1081 (2), 1121 (1), 1161 (3), 1184 (2), 1222 (3),
1270 (8), 1382 (1), 1452 (2), 1496 (3),
1602 (15), 1650 (10), 1690 (10).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. R. DUPONT. — *L'Industrie Chimique Belge*, **10** (1939), 307 ; **11** (1940), 3.
2. ENGLER et WEISSBERG. — *Ber.*, **31** (1898), 3046.
ENGLER. — *Ber.*, **33** (1900), 1090.
3. BLUMANN et ZEITSCHSEL. — *Ber.*, **46** (1913), 1178.
4. WIENHAUS et SCHUMM. — *Ann.*, **439** (1924), 20.
5. SCHMIDT. — *Ber.*, **63** (1930), 1129.
6. SCHMIDT. — *Ber. Schimmel* (1941), 70.
7. STALLCUP et HAWKINS. — *J. Am. Chem. Soc.*, **63** (1941), 3339.
8. JOSHEL et PALKIN. — *J. Am. Chem. Soc.*, **64** (1942), 1008.
9. BLUMANN et ZEITSCHSEL. — *Ber.*, **47** (1914), 2623.
10. OWEN et SIMONSEN. — *Chem. Soc.* (1931), 3001.
11. ZÉLINSKY et BORISSOW. — *Ber.*, **63** (1930), 2362.
12. STEPHENS. — *Ber.*, **64** (1931), 637.
13. STEPHENS. — *J. Am. Chem. Soc.*, **50** (1928), 568.
14. HOCK et GANICKE. — *Ber.*, **71** (1938), 1430.
15. WILLSTATTER et SONNENFELD. — *Ber.*, **46** (1913), 2952 ; *Ber.*, **47** (1914), 2814.
16. KÖTZ et RICHTER. — *J. für Prak. Chem.*, **111** (1925), 373.
17. DU PONT DE NEMOURS. — *U. S. A. P.*, 2.223.500.
18. R. DUPONT. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **45** (1936), 57.
19. R. DUPONT. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **46** (1937), 21.
20. HARTMANN et SEIBERTH. — *Helv. Chim. Acta*, **15** (1932), 1390.
21. HOCK et SUSEMIHL. — *Ber.*, **66** (1933), 61.
22. ENGLER et FRANKENSTEIN. — *Ber.*, **34** (1901), 2933.
23. HOCK et NEUWIRTH. — *Ber.*, **72** (1939), 1562.
24. JACQUEMAIN. — *C. R.*, **215** (1942), 200.
25. KLAGES et HEILMANN. — *Ber.*, **37** (1904), 1449.
26. STAUDINGER. — *Ber.*, **58** (1925), 1075.
27. TIFFENEAU. — *Bull. Soc. Chim.* [3], **27** (1902), 1066.
28. CIAMICIAN et SILBER. — *Ber.*, **45** (1912), 38 ; *Ber.*, **46** (1913), 417.
29. STEPHENS. — *J. Am. Chem. Soc.*, **48** (1926), 1824.
30. STEPHENS. — *J. Am. Chem. Soc.*, **50** (1928), 2523.
31. STEPHENS. — *J. Am. Chem. Soc.*, **48** (1926), 2920.
32. NEWITT et BURGOYNE. — *Proc. Roy. Soc. London*, **A 153** (1936), 448.
33. ENGLER et WILD. — *Ber.*, **30** (1897), 1669.
34. HOCK et LANG. — *Ber.*, **75** (1942), 300.
35. HOCK et LANG. — *Ber.*, **75** (1942), 1051.
36. HOCK et LANG. — *Ber.*, **76** (1943), 169.
37. CRIEGEE, PILZ et FLYGARE. — *Ber.*, **72** (1939), 1799.
38. PAQUOT. — *Bull. Soc. Chim.* [5], **8** (1941), 695.
39. GUILLEMONAT. — *Ann. Chim.* [11], **11** (1939), 143.
40. LINSTAD. — *Chem. Soc.* (1934), 1016, etc.. (19 articles de 1934 à 1940).
Article d'ensemble : *Ber.*, **72 A** (1939), 93.
41. ROBERTSON. — *Chem. Soc.* (1935), 615 ; (1936), 1195 ; (1937), 219 ; (1940), 36.
42. WOODWARD. — *Chem. Soc.* (1940), 601.

43. ENDERMANN. — *Z. phys. Chem.*, A **190** (1942), 129.
44. COOK. — *Chem. Soc.* (1938), 1845.
45. HELBERGER. — *Naturwiss.*, **26** (1938), 316.
46. COOK. — *Chem. Soc.* (1938), 1761 ; *Chemistry Industry*, **57** (1938), 1109.
47. COOK. — *Chem. Soc.* (1938), 1774.
48. PAQUOT. — *C. R.*, **209** (1939), 171.
49. PAQUOT. — *C. R.*, **214** (1942), 173.
50. G. DUPONT, LÉVY et ALLARD. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **47** (1930), 942.
51. G. DUPONT et LÉVY. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **47** (1930), 60.
52. FRANKE. — *Ann.*, **498** (1932), 129.
53. FRANKE. — *Z. physiol. Chem.*, **212** (1932), 234.
54. ENGLER et HERZOG. — *Z. physiol. Chem.*, **59** (1909), 327.
55. LINSTAD. — *Chem. Soc.* (1934), 1017.
56. ASCHAN. — *Ber.*, **19** (1886), 1398.
57. BRAUN et TCHERNIAC. — *Ber.*, **40** (1907), 2709.
58. Par exemple *B. F.*, 863.382.
59. G. DUPONT. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **41** (1927), 1101.
60. TREIBS. — *Ber.*, **65** (1932), 1314.
61. SPASSOW. — *Ber.*, **70** (1937), 1926.
62. WJBAUT et VAN PELT. — *Rec. Tr. Chim. Pays-Bas*, **57** (1938), 1055 ; **60** (1941), 55.
63. STUTSMAN et ADKINS. — *J. Am. Chem. Soc.*, **61** (1939), 3303.
64. HENRY. — *C. R.*, **144** (1907), 1404.
65. MORGAN et HARDY. — *C.*, 1935, I, 2000.
66. FOURNEAU et TIFFENEAU. — *C. R.*, **145** (1907), 437.
67. LEBEDEW et ORLOW. — *C.*, 1936, II, 2331.
68. G. DUPONT et ZACHAREWICZ. — *Bull. Soc. Chim.* [5], **2** (1935), 533.
69. COLONGE. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **49** (1931), 449.
70. LEMOIGNE. — *C. R.*, **170** (1920), 131.
71. NORTON et HASS. — *J. Am. Chem. Soc.*, **58** (1936), 2147.
72. CHUPOTSKY et MARIUKA. — *J. Ph. Ch. Russe*, **21**, 432.
73. PRÉVOST, résultat inédit cité dans : Julia, Diplôme d'Etudes Supérieures. Paris, 1943.
74. *Organic Syntheses*. Traduction française, p. 261.
75. DIELS. — *Ann.*, **460** (1927), 115.
76. ROTHSTEIN. — *Ann. Chim.* [10], **14** (1930), 472.
77. WALLACH et MENDELSON. — *Ann.*, **360** (1908), 49.
78. DULOU. — *Bull. Institut du Pin* (1934), 205.
79. RUPE. — *Ann.*, **409** (1915), 354.
80. SWORD. — *Chem. Soc.* (1925), 1632.
81. V. AUWERS. — *Ann.*, **415** (1918), 162 ; *Ber.*, **58** (1925), 151.
82. PIAUX. — *Ann. Chim.* [11], **4** (1935), 147.
83. URION. — *C. R.*, **190** (1930), 1512.
84. DUFRAISSE. — *C. R.*, **172** (1921), 162.
85. V. AUWERS. — *Ber.*, **45** (1912), 2777.
86. TIFFENEAU et WEILL. — *C. R.*, **200** (1935), 1217.
87. STEPHENS et RODUTA. — *J. Am. Chem. Soc.*, **57** (1935), 2380.
88. STEPHENS. — *J. Am. Chem. Soc.*, **50** (1928), 186.
89. HELBERGER, REBAY et FETTBACH. — *Ber.*, **72** (1939), 1643.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Etude roentgenographique de la structure cristalline
des composés benzéniques.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 16 décembre 1943.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

PAUL MONTEL.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

GILBERT GIDEL.

